

Energetische Nutzung von feuchter Biomasse in überkritischem Wasser

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)
genehmigte

Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Dirk Klingler
aus Frankfurt am Main

Berichterstatter:	Prof. Dr.-Ing. H. Vogel
Mitberichterstatter	Prof. Dr. rer. nat. habil. P. Claus
	Prof. Dr. E. Dinjus

Tag der Einreichung:	29. Mai 2006
Tag der mündlichen Prüfung:	17. Juli 2006

Darmstadt 2006

D 17

Für meine Eltern und Brüder

Diese Arbeit wurde im Zeitraum vom 1. Januar 2001 bis 24. Mai 2006 am Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Technischen Universität Darmstadt unter Leitung von Herrn Prof. Dr.-Ing. H. Vogel durchgeführt.

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht oder auf Tagungen vorgestellt:

Vorträge

„Verfahrenstechnische Aspekte der energetischen Nutzung von feuchter Biomasse in überkritischem Wasser“, Tagung der DECHEMA/GVC-Fachsektion „Reaktionstechnik“, des DECHEMA-Arbeitsausschuss „Technische Reaktionen“ und der GVC-Fachausschüsse „Technische Reaktionsführung“ und „Energieverfahrenstechnik“ vom 7. - 9. März 2005 in Bad Herrenalb.

„Energy Recovery from Wet Biomass Feedstock in Supercritical Water“, *Joint 20th AIRAPT - 43rd EHPRG International Conference on High Pressure Science and Technology*, 27. Juni - 1. Juli 2005, Karlsruhe.

Poster

„Decarboxylierung von Alanin in nah- und überkritischem Wasser - kinetische Untersuchungen zur stofflichen Nutzung von Biomasse“, *GVC/DECHEMA-Jahrestagung*, 6. - 8. September 2005, Wiesbaden.

„Oxidation von Alanin in nah- und überkritischem Wasser - kinetische Untersuchungen zur energetischen Nutzung von Biomasse“, *GVC/DECHEMA-Jahrestagung*, 6. - 8. September 2005, Wiesbaden.

Publikationen in nicht-referierten Zeitschriften

D. Klingler, H. Vogel, Energy Recovery from Wet Biomass Feedstock in Supercritical Water, *Joint 20th AIRAPT - 43rd EHPRG International Conference on High Pressure Science and Technology*, 27. Juni - 1. Juli 2005, Karlsruhe, Conference CD-ROM, **2005**, T13-O204, 1-10.

D. Klingler, J. Berg, H. Vogel, Oxidation von Alanin in nah- und überkritischem Wasser - kinetische Untersuchungen zur energetischen Nutzung von Biomasse, *Chem. Ing. Tech.* **2005**, 77(8), 988.

J. Berg, D. Klingler, H. Vogel, Decarboxylierung von Alanin in nah- und überkritischem Wasser - kinetische Untersuchungen zur stofflichen Nutzung von Biomasse, *Chem. Ing. Tech.* **2005**, 77(8), 989.

Publikationen in referierten Zeitschriften

D. Klingler, J. Berg, H. Vogel, Hydrothermal Reactions of Alanine and Glycine in Sub- and Supercritical Water, *J. Supercrit. Fluids* (eingereicht).

D. Klingler, J. Berg, H. Vogel, Oxidation of Glycine and Alanine in Sub- and Supercritical Water, *Green Chem.* (eingereicht).

D. Klingler, H. Vogel, Hydrothermal Decomposition and Oxidation of Glucose in Sub- and Supercritical Water I. Influence of Process Parameters, *J. Supercrit. Fluids* (eingereicht).

D. Klingler, H. Vogel, Hydrothermal Decomposition and Oxidation of Glucose in Sub- and Supercritical Water II. Reaction Mechanisms and Kinetics, *J. Supercrit. Fluids* (eingereicht).

Ich danke

herzlich meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr.-Ing. H. Vogel für seine vorbildliche Unterstützung und die kompetente und freundliche Betreuung,

Herrn Dr.-Ing. Alfons Drochner und meinem Bürokollegen Herrn Dipl.-Ing. Holger Wiederhold für ihre ansteckende Begeisterung und ihre hilfreichen Ratschläge und Hinweise,

Frau Dipl.-Ing. Simone Hain, Frau Dr.-Ing. Verena Hücker und Herrn Dipl.-Ing. Martin Symalla für ihre hilfsbereite Unterstützung und Freundschaft,

Frau Dipl.-Ing. Silvia Endres, Herrn Dipl.-Ing. Philip Kampe, Frau Dipl.-Ing. Vanessa Lehr und Frau Dipl.-Ing. Susanne Ungermann für das Durchsehen meiner Arbeit,

und meinen Diplomanden und Hauptvertiefungspraktikanten Herrn Dipl.-Ing. Jochen Berg, Frau Carolina Losada und Herrn Dominic Walter für ihren Beitrag zum Gelingen dieser Arbeit.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung.....	1
2 Aufgabenstellung.....	5
3 Theoretischer Teil	7
3.1 Eigenschaften des Wassers bei hohen Temperaturen und Drücken.....	7
3.2 SCWO (Supercritical Water Oxidation).....	9
3.3 Biomasse.....	17
4 Stand der Forschung: Biomasse in unter- und überkritischem Wasser	23
4.1 Zersetzung von Glucose in Abwesenheit von Sauerstoff.....	24
4.1.1 In neutraler Lösung ohne Salzzugabe.....	24
4.1.2 Zugabe von Säuren, Laugen und Salzen.....	38
4.2 Oxidative Zersetzung von Glucose.....	40
4.2.1 In neutraler Lösung ohne Salzzugabe.....	40
4.2.2 Zugabe von Säuren, Laugen und Salzen.....	44
4.3 Reaktionen von Aminosäuren.....	45
4.4 Reaktionen von Abbauprodukten.....	48
4.4.1 Wasserstoff.....	48
4.4.2 Kohlenmonoxid.....	48
4.4.3 Ameisensäure.....	51
4.4.4 Formaldehyd.....	52
4.4.5 Methanol.....	54
4.4.6 Methan.....	55
4.4.7 Essigsäure.....	56
4.4.8 Milchsäure	58
5 Experimenteller Teil.....	61
5.1 Versuche an den Hochdruckanlagen.....	61
5.1.1 Strömungsrohranlage.....	61
5.1.2 Differentialkreislaufreaktoranlage.....	62

5.2 Produktidentifikation.....	67
5.2.1 HPLC.....	67
5.2.2 NMR.....	68
5.2.3 GC-MS.....	70
5.2.4 Identifizierte Produkte.....	71
5.3 Quantitative Analytik.....	73
5.3.1 Analyse der Flüssigphase.....	73
5.3.2 Analyse der Gasphase.....	77
6 Ergebnisse der Versuche zu Glucose in unter- und überkritischem Wasser.....	79
6.1 Hydrothermale Zersetzung von Glucose.....	79
6.1.1 Temperatur- und Verweilzeiteinfluss.....	81
6.1.2 Druckeinfluss.....	92
6.1.3 Einfluss der Feedkonzentration.....	93
6.1.4 Salzeinfluss von Zinksulfat.....	94
6.2 Oxidativer Abbau von Glucose.....	96
6.2.1 Temperatur- und Verweilzeiteinfluss	97
6.2.2 Druckeinfluss	101
6.2.3 Einfluss der Feedkonzentration.....	102
6.2.4 Salzeinfluss von Zinksulfat.....	105
6.3 Mechanistische Überlegungen.....	107
6.4 Kinetik der Reaktionen von Glucose	119
6.4.1 Glucoseabbau.....	120
6.4.2 Sauerstoffverbrauch.....	122
6.4.3 Abschätzung der Braunproduktbildung.....	124
6.4.4 Bildung von Kohlendioxid und Kohlenmonoxid.....	125
7 Ergebnisse der Versuche zu Aminosäuren in unter- und überkritischem Wasser.....	133
7.1 Hydrothermale Zersetzung von Alanin und Glycin	134
7.2 Oxidativer Abbau von Alanin und Glycin.....	144
8 Simulation eines Rohrbündelwärmetauschers zur Biomasseaufheizung.....	159
8.1 Wärmetauscher mit reibungsfreier Strömung	160
8.2 Druckverlust über den Wärmetauscher.....	177
8.3 Resümee Wärmetauscherdesign.....	180
9 Machbarkeitsbetrachtungen.....	185
9.1 Energetische Effizienz und Kosten des SCWO-Verfahrens.....	185

9.2 Vergleich mit konventionellen Entsorgungsverfahren.....	194
9.3 Feedanforderungen.....	198
10 Zusammenfassung und Ausblick.....	203
11 Literatur.....	211
12 Anhang.....	227
A Hochdruckanlagen	227
B Umrechnungen und Abschätzungen.....	230
C Analytik.....	238
D Auswertung der Messungen.....	250
E Messwerte.....	257
F Reaktionskinetik.....	281
G Simulation Eco-Wärmetauscher.....	286
H Kostenberechnung.....	297
I Korrosion	306
J Funktionscode kinetische Presto-Modelle	307
K Programmcode Wärmetauscher-Modelle	311

Abkürzungen und Formelzeichen

Formelzeichen

A	durchströmte Querschnittsfläche in m^2 Ausbeute in mol mol^{-1}
A_C	auf Kohlenstoff bezogene Ausbeute in mol mol^{-1}
A_{py}	„Product-yield“-Ausbeute in mol mol^{-1}
A_w	Wandfläche, über die Wärme ausgetauscht wird in m^2
a	Index für Außenraum
$a(i)$	Aktivität der Substanz i
c	Stoffmengenkonzentration bei Reaktionsbedingungen in mol L^{-1}
c'	Stoffmengenkonzentration bei Standardbedingungen in mol L^{-1}
$c_{i,0}$	Stoffmengenkonzentration der Substanz i am Reaktoreingang in mol L^{-1}
c_i	Stoffmengenkonzentration der Substanz i am Reaktorausgang in mol L^{-1} Konzentration der Substanz i unter Reaktionsbedingungen in mmol L^{-1}
c°	Standardkonzentration 1 mol L^{-1}
c_p	Wärmekapazität des Fluids als $c_p(T, p)$ in $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$
D_i	Innendurchmesser des Außenmantels in m
d_i	Innendurchmesser eines einzelnen Innenrohrs in m durchströmter Rohrinne Durchmesser in m
d_w	Wanddicke des Außenmantels in m
d_w	Wanddicke des Rohrs in m
$E_{A,j}$	Aktivierungsenergie der Reaktion j in J mol^{-1}
f_g	Ergebnisgröße, berechnet aus Einzelgrößen
f_i	Einzelgröße
H_o	Brennwert der organischen Substanz in kJ kg^{-1}
h	Enthalpie des Fluids als $h(T, p)$ in J kg^{-1}
i	Index für Koordinatenachse (1,2 und 3) Index für Innenrohr

	Index für Substanz i
j	Index für Koordinatenachse (1,2 und 3)
j_q	Wärmestromdichte, z. B. durch Wärmeleitung in W m^{-2}
K_a	auf Aktivitäten bezogene Gleichgewichtskonstante
K_c	auf Stoffmengenkonzentrationen bezogene Gleichgewichtskonstante
K_y	auf Stoffmengenanteile bezogene Gleichgewichtskonstante
k_j	Geschwindigkeitskonstante der Reaktion j in $(\text{mol L}^{-1})^{(1-n)} \text{s}^{-1}$
$k_{0,j}$	präexponentieller Faktor der Reaktion j in $(\text{mol L}^{-1})^{(1-n)} \text{s}^{-1}$
k	Massenkraft, z. B. Erdanziehung g in N kg^{-1} Wärmedurchgangskoeffizient in $\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$
l	Länge des Rohrbündels in m
M_i	molare Masse der Substanz i in g mol^{-1}
\dot{m}	Massenstrom des Fluids in kg s^{-1} Massenstrom des Fluids in t h^{-1}
\dot{m}_{Feed}	gesamter Feedmassenstrom in g min^{-1} Feedmassenstrom in kg s^{-1}
\dot{m}_{Gas}	Abgasmassenstrom in g min^{-1}
$\dot{m}_{\text{H}_2\text{O}_2}$	Massenstrom an H_2O_2 -Lösung in g min^{-1}
\dot{m}_{go}	Massenstrom an Lösung mit organischer Komponente in g min^{-1}
\dot{m}_{W}	Massenstrom an Wasser (hydrothermale Experimente) bzw. an Wasserstoffperoxidlösung (Oxidationsexperimente) in g min^{-1}
N_{R}	Anzahl Rohre im Rohrbündel
n_j	Ordnung der Reaktion j bezüglich der Stoffmengenkonzentration c_j
\dot{n}_i	Stoffmengenstrom der Substanz i in mmol min^{-1}
$\dot{n}_{i, \text{aus}}$	Stoffmengenstrom der Substanz i aus dem Reaktor in mmol min^{-1}
$\dot{n}_{i, \text{ein}}$	Stoffmengenstrom der Substanz i in den Reaktor in mmol min^{-1}
$\dot{n}_{i, \text{Fl}}$	Stoffmengenstrom der Substanz i in der flüssigen Phase in mmol min^{-1}
$\dot{n}_{i, \text{Gas}}$	Stoffmengenströme im Abgas in mmol min^{-1}
\dot{n}_{Edukt}	Stoffmengenstrom an Edukt in mmol min^{-1}
$\dot{n}_{\text{org, ein}}$	Stoffmengenstrom der organischen Komponente im Feed in mmol min^{-1}
P_{nutz}	Nutzleistung in Form von Dampf oder Strom in W
p	Druck in Pa

p_u	Umgebungsdruck in Pa
Δp	Druckverlust in Pa
\dot{Q}_{ex}	aus dem Reaktor abzuführender bzw. zur Dampferzeugung genutzter Wärmestrom in W
\dot{Q}_{zu}	im Feed zugeführter Strom an chemischer Energie in W
$\Delta \dot{Q}_{glob}$	globale Netto-Leistung in W
$\Delta \dot{Q}_{lok}$	lokale Netto-Leistung in W
q_r	volumenspezifischer Wärmestrom in $J\ m^{-3}\ s^{-1}$
R	allgemeine Gaskonstante in $J\ mol^{-1}\ K^{-1}$
Re_i	Reynolds-Zahl der Rohrrinnenströmung
r_v	volumenspezifische Reaktionsgeschwindigkeit in $mol\ L^{-1}\ s^{-1}$
ref	Index für Referenzwert des konventionellen Wärmetauschers
S_C	auf Kohlenstoff bezogene Selektivität in $mol\ mol^{-1}$
T	Temperatur in K
T_G	Temperatur in der Gasanalytik in K
T'	Temperatur Heizmedium / Kühlmedium in K
t	Zeit in s
U	Umsatz in $mol\ mol^{-1}$
u	(mittlere) Strömungsgeschwindigkeit des Fluids in $m\ s^{-1}$
u_{min}	Mindest-Strömungsgeschwindigkeit in $m\ s^{-1}$
V	Fluidvolumen in m^3
\dot{V}_{Gas}	Abgasvolumenstrom in $L\ h^{-1}$
V_R	Reaktorvolumen in mL
$\dot{W}_{P,el}^F$	elektrische Leistung für Betrieb Feedpumpe in W
$\dot{W}_{O_2,el}^H$	bei der Herstellung des benötigten Sauerstoffs aufgewandte elektrische Leistung in W
$\dot{W}_{P,el}^S$	elektrische Leistung für Betrieb Sauerstoffpumpe in W
$\dot{W}_{P,m}^F$	mechanische Leistung für Betrieb Feedpumpe in W
$\dot{W}_{P,m}^S$	mechanische Leistung für Betrieb Sauerstoffpumpe in W
$\dot{W}_{V,el}$	elektrische Leistung für Verdichterbetrieb in W
$\dot{W}_{V,m}$	mechanische Leistung für Verdichterbetrieb in W
w_i	Massenanteil der Substanz i in der flüssigen Phase in $g\ g^{-1}$

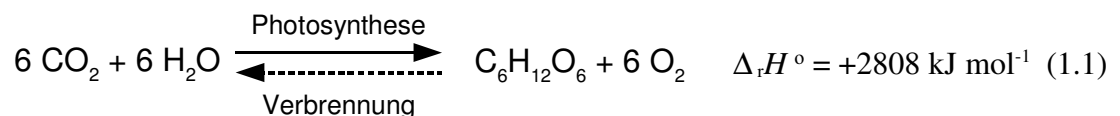
w_{org}	Massenanteil organische Substanz im Feed in g g^{-1}
w_{go}	Massenanteil der gelösten organischen Komponente in g g^{-1}
X_{C}	Kohlenstoffbilanz in mol mol^{-1}
X_{N}	Stickstoffbilanz in mol mol^{-1}
X_{O}	Sauerstoffbilanz in mol mol^{-1}
x	Raumkoordinate in m
$y_{i,0}$	Anfangsstoffmengenanteil der Substanz i in mol mol^{-1}
y_i	Stoffmengenanteil der Substanz i in mol mol^{-1}
$z_{\text{C},i}$	Anzahl C-Atome in einem Molekül der Substanz i
$z_{\text{N},i}$	Anzahl N-Atome in einem Molekül der Substanz i
$z_{\text{O},i}$	Anzahl O-Atome in einem Molekül der Substanz i
$\dot{\gamma}_{\text{r}}$	repräsentative Schergeschwindigkeit in s^{-1}
Δ	Differenz
ζ	Widerstandsbeiwert
η	dynamische Viskosität des Fluids in $\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$
$\eta_{\text{DKP,m}}$	Wirkungsgrad DKP thermisch zu mechanisch
$\eta_{\text{G,el}}$	Wirkungsgrad Generator mechanisch zu elektrisch
η_{KW}	Wirkungsgrad der Erzeugung von elektrischem Strom aus Primärenergie in einem konventionellen Kraftwerk
η_{r}	repräsentative Viskosität in Pa s
ν_i	stöchiometrischer Koeffizient der Substanz i
ρ	Dichte bei Reaktionsbedingungen in kg m^{-3}
	Dichte des Fluids als $\rho(T, p)$ in kg m^{-3}
ρ'	Dichte bei Standardbedingungen in kg m^{-3}
ρ_{Gas}	Dichte des Abgases in kg m^{-3}
σ_{zul}	Festigkeitskennwert des Wandmaterials: maximal zulässige Spannung in Pa
τ	Oberflächenkraft bzw. Normal- oder Schubspannung in N m^{-2}
	Verweilzeit im Reaktor in s
τ_1	erste kritische Schubspannung in N m^{-2}
ϕ_i	Volumenanteil des Gases i in L L^{-1}

Abkürzungen

AHG	1,6-Anhydroglucose
COSY	Correlated Spectroscopy (korrelierte NMR-Signale)
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarisation Transfer (NMR-Aufnahmetechnik mit Polarisationstransfer)
DGL	Differentialgleichung
DHA	Dihydroxyaceton
FM	Feuchtmasse als Basis
GC-MS	Gaschromatograph mit Massenspektrometer
5-HMF	5-Hydroxymethylfurfural
HPLC	High Pressure Liquid Chromatography (Hochdruck Flüssigchromatographie)
HTO	Hydrothermal Oxidation (Oxidation bei hydrothermalen Bedingungen)
oTS	organische Trockensubstanz
NMR	Nuclear Magnetic Resonance (magnetische Kernresonanz)
SCW	Supercritical Water (überkritisches Wasser)
SCWG	Supercritical Water Gasification (Vergasung in überkritischem Wasser)
SCWO	Supercritical Water Oxidation (Oxidationsprozess in überkritischem Wasser)
TM	Trockenmasse als Basis
TOC	Total Organic Carbon (Gehalt an organischem Kohlenstoff)

1 Einleitung

Die energetische Nutzung nachwachsender Rohstoffe führt zur Schonung fossiler Ressourcen und kann als weitgehend CO₂-neutraler Prozess einen wichtigen Beitrag zum Klimaschutz leisten. Das beim Heranwachsen von Biomasse im Photosynthese-Prozess der Luft entnommene CO₂ wird bei ihrer Verbrennung wieder freigesetzt. Dies ist stark vereinfacht in der bekannten Reaktionsgleichung der Photosynthese (1.1) verdeutlicht [Atk-1990, Vol-1990].



Als grundsätzliche Ansätze zur energetischen Nutzung von Biomasse bieten sich die direkte Verbrennung oder die Überführung der Biomasse in ein Gas mit anschließender Verbrennung des Gases an (siehe Abb. 1.1). Im Gegensatz zur etablierten energetischen Nutzung von Kohle stellt sich jedoch der Einsatz von Biomasse aufgrund ihrer Brennstoffzusammensetzung schwierig dar. Bis heute existiert für Biomasse keine wirtschaftlich arbeitende Vergasungsanlage mit hohen Jahresbetriebsstunden, da es bisher nicht gelungen ist, bei der Pyrolyse von Biomasse gebildete Teere effektiv abzuscheiden [Sch-2001, Wie-2003]. Diese verschmutzen in unzulässigem Maße der Vergasung nachgeschaltete Aggregate der Gasaufbereitung und Gasnutzung wie z. B. Gasturbinen und sind nicht erwünscht. Bei der direkten Verbrennung hingegen setzt die Brennstofffeuchte für einen wirtschaftlichen Einsatz enge Grenzen. Während Vergasungsanlagen typischerweise Biomassen mit bis zu 50 % (g g⁻¹) Wassergehalt umsetzen können, erfordern Verbrennungsanlagen eine energieintensive Vortrocknung [Oso-2003]. Für feuchte Biomasse mit über 60 % (g g⁻¹) Wassergehalt ist eine mikrobielle Vergärung zu Methan geeignet. Jedoch ist im Allgemeinen der Betrieb einer solchen Biogas-

anlage nur bedingt wirtschaftlich und je nach Substrat werden nur 50 - 90 % der organischen Substanz abgebaut [Kal-2001, Lei-2003].

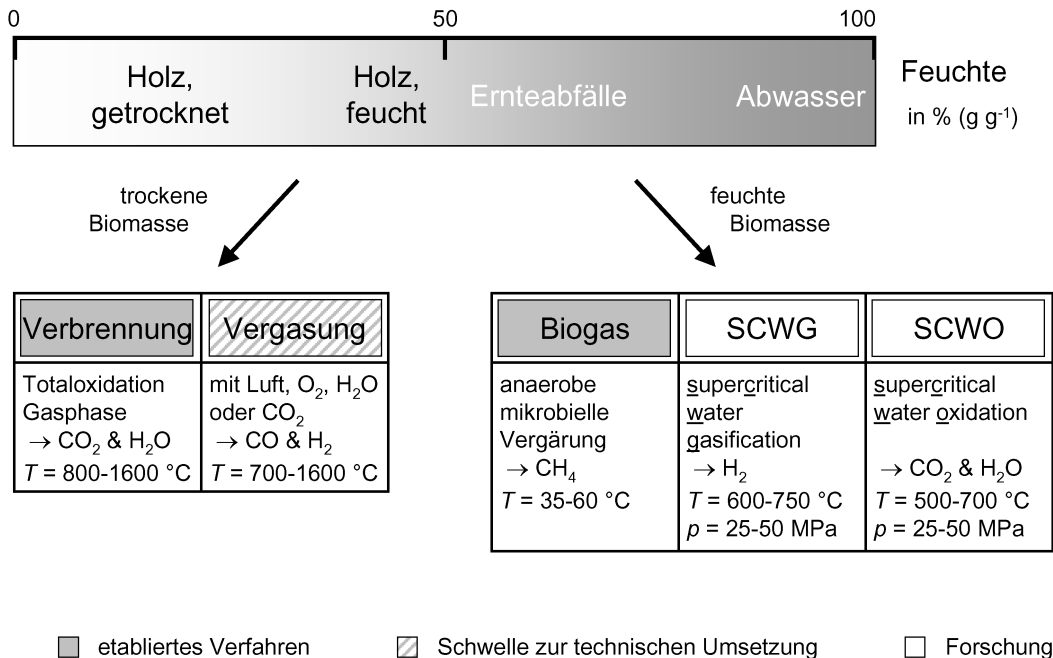


Abb. 1.1: Verfahren zur energetischen Nutzung von Biomasse. Betriebsbedingungen sind der Literatur [Bic-2005, Kal-2001, Kri-2001, Lee-2002, Sch-2000, Sch-1999] entnommen. Aktueller Gegenstand der Forschung sind die Totaloxidation in überkritischem Wasser (SCWO) und die Vergasung in überkritischem Wasser (SCWG). Neben den dargestellten Verfahren sind für trockene Biomasse noch die Pyrolyse zu dem flüssigen Brennstoff Pyrolyseöl und die Verkohlungen zu dem festen Brennstoff Koks zu nennen. Diese besitzen aber zur Zeit nur eine untergeordnete Bedeutung.

Bei einer Verbrennung der Biomasse in heißem Hochdruckwasser stört die Brennstofffeuchtigkeit nicht - sie stellt sogar einen Teil des Reaktionsmediums. Im überkritischen Zustand des Wassers, in welchem nur eine so genannte Fluidphase und keine separate gasförmige oder flüssige Phase existiert, muss bei der Verbrennung die hohe Verdampfungswärme des Wassers von 2260 kJ kg⁻¹ (bei Normaldruck) nicht aufgebracht werden. Zwar wird ausgehend von Umgebungsbedingungen zunächst sogar eine größere Energiemenge benötigt, um den überkritischen Zustand des Wassers zu erreichen, diese Energiemenge kann jedoch mittels eines Wärmetauschers zum überwiegenden Teil wieder zurückgewonnen werden. Daher ist die letzten Endes benötigte Energie deutlich geringer als die Verdampfungsenthalpie.

Bei einer konventionellen Verbrennung hingegen kann aus wirtschaftlichen Gründen eine solche Energierückgewinnung nicht eingesetzt werden und Brennstofffeuchtigkeit verlässt den Prozess dampfförmig mit den Rauchgasen. Die Verbrennung fester Brennstoffe wie Kohle erfolgt bei Atmosphärendruck und weist somit hohe Volumenströme an Rauchgasen auf. Daher müsste ein Wärmetauscher zur Energierückgewinnung entsprechend große Abmessungen haben. Ein solcher Wärmetauscher rentiert sich jedoch nicht, da er zum einen aus teuren, korrosionsfesten Legierungen gefertigt werden müsste und zum anderen die Energie bei einem unattraktiv niedrigen Temperaturniveau von ca. 100 °C zurückgewonnen wird [Jan-2004].

Bisherige Bestrebungen auf dem Gebiet der Verbrennung in überkritischem Wasser, im Allgemeinen als Supercritical Water Oxidation (SCWO) bezeichnet, hatten vor allem einen vollständigen Abbau hochproblematischer, toxischer oder resistenter Substanzen wie z. B. aromatischer Kohlenwasserstoffe, Halogenkohlenwasserstoffe, Dioxine oder polychlorierter Biphenyle zum Ziel [Bau-2001, Cro-2000, Sch-1999]. Von Interesse könnte jedoch auch eine energetische Nutzung feuchter Biomasse, sei es in Form von frisch geernteten Energiepflanzen, organischen Abfällen oder organisch belasteten Abwässern wie z. B. aus der Lebensmittelindustrie, sein. Um die Betriebsbedingungen (Druck, Temperatur, Feedkonzentration, Sauerstoffmenge und Salzzusatz) zu optimieren und Aussagen bezüglich der Machbarkeit eines solchen energetisch optimierten SCWO-Prozesses treffen zu können, ist es sinnvoll, die Kinetik und den Mechanismus der Biomasse-Oxidation in unter- und überkritischem Wasser zu erforschen. Erste Kenntnisse existieren bezüglich der Oxidation von Glucose in unter- und überkritischem Wasser, bezüglich der Oxidation von Aminosäuren ist jedoch praktisch gar nichts bekannt [Ber-2005].

2 Aufgabenstellung

Das Ziel dieser Arbeit war es, wissenschaftliche Grundlagen eines Totaloxidationsverfahrens zur energetischen Nutzung von Biomasse in überkritischem Wasser zu erarbeiten. Nun stellt Biomasse ein Vielstoffgemisch von hauptsächlich Kohlenhydraten, Lignin, Eiweißen und Fetten dar. Als solches ist Biomasse selbst als Edukt für kinetische Untersuchungen von Abbauvorgängen relativ ungeeignet, da gewonnene Erkenntnisse nur für die eine spezielle untersuchte Biomasse gelten und nicht ohne weiteres übertragbar sind. Die unterschiedlichen Bestandteile der jeweiligen Biomasse können zu deutlich unterschiedlichen Ergebnissen führen. So ist z. B. bekannt, dass schon Spuren von Mineralien einen Einfluss auf die Pyrolyse von Cellulose haben [Ant-1983]. Es ist also sinnvoll, zunächst von reinen Modellsubstanzen unter wohldefinierten Bedingungen auszugehen und dann von diesen relativ einfachen Substanzen Rückschlüsse auf das Verhalten der komplexeren Biomassen zu ziehen. In diesem Sinne wurden in dieser Arbeit das Monosaccharid Glucose als Modellsubstanz für Cellulose und die Aminosäuren Alanin und Glycin als Modellsubstanzen für proteinhaltige Biomasse gewählt und deren Verhalten in unter- und überkritischem Wasser bei oxidativen und nichtoxidativen Bedingungen untersucht.

Anhand ausgewählter kinetischer Messungen war die Globalkinetik des hydrothermalen und oxidativen Abbaus von diesen Modellsubstanzen in unter- und überkritischem Wasser als Funktion der Prozessparameter Temperatur, Druck, Konzentration und Salzzusatz zu ermitteln. Weiterhin waren die jeweiligen Reaktionsnetzwerke hinsichtlich einer Identifizierung von Hauptprodukten und refraktären Verbindungen, deren Abbaugeschwindigkeit als langsamste Reaktionsschritte die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit bestimmen, zu charak-

2 Aufgabenstellung

terisieren. Mit den so gewonnenen Erkenntnissen sollte das Potenzial eines entsprechenden energetisch optimierten SCWO-Verfahrens zur Verwertung von feuchter Biomasse geklärt und seine Konkurrenzfähigkeit zu konventionellen Verfahren wie z. B. der Biogaserzeugung bewertet werden.

3 Theoretischer Teil

3.1 Eigenschaften des Wassers bei hohen Temperaturen und Drücken

Der kritische Punkt von Wasser befindet sich bei 374 °C und 22,1 MPa. Bei Drücken und Temperaturen oberhalb der kritischen Werte liegt Wasser im überkritischen Zustand als Fluid vor, es existieren keine separate flüssige oder gasförmige Phase (siehe Abb. 3.1).

Beim Übergang vom flüssigen in den überkritischen Zustand ändern sich die Lösungsmiteigenschaften des Wassers dramatisch. So sinkt die relative Dielektrizitätskonstante von 78,5

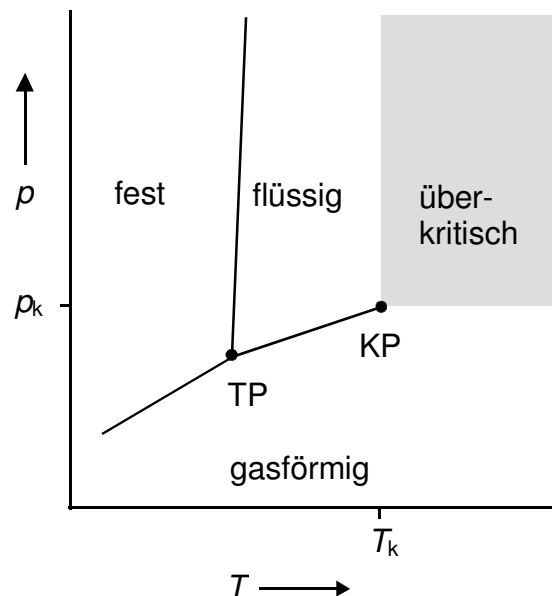


Abb. 3.1: Schematisches p - T -Phasendiagramm einer Reinsubstanz. T_k : kritische Temperatur, p_k : kritischer Druck, TP: Tripelpunkt und KP: kritischer Punkt.

bei Standardbedingungen im überkritischen Bereich¹ auf Werte von 2 - 15, wie sie für organische Lösungsmittel (z. B. Cyclohexan [Atk-1990]) typisch sind. Hier sind organische Stoffe wie Benzol und Gase wie Sauerstoff oder Stickstoff praktisch vollständig löslich. Die Zahl der Wasserstoffbrückenbindungen nimmt stark ab. Bei Oxidationsreaktionen mit Sauerstoff liegt unter diesen Bedingungen nur eine einzige, homogene Phase vor; die Umsatzgeschwindigkeit wird erhöht, da limitierende Schritte durch Phasengrenzen fehlen und es ergeben sich hohe Raum-Zeit-Ausbeuten [Abe-2000, Hod-2004, Sha-1991, Wei-2005].

Ein weiterer Vorteil einer Reaktionsführung in überkritischem Wasser ist die gasähnliche Viskosität bei flüssigkeitsähnlicher Dichte: erstere entspricht einem schnellen Teilchen-transport bzw. einer hohen Teilchenbeweglichkeit, letztere einer hohen Teilchendichte. Beide begünstigen nach der Stoßtheorie den Ablauf einer Reaktion. Des Weiteren fällt das Ionenprodukt der Autoprotolyse des Wassers von $K_w = 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ kg}^{-2}$ bei Standardbedingungen nach einem kurzen Anstieg im unterkritischen Bereich schließlich oberhalb des kritischen Punktes auf bis zu $10^{-20} \text{ mol}^2 \text{ kg}^{-2}$ ab. Dies führt zu einer drastisch verringerten Salzlöslichkeit: so lösen sich bei 25 MPa und 25 °C bis zu 37 % (g g⁻¹) NaCl in Wasser, bei 550 °C aber nur noch 120 ppm (g g⁻¹) [Tes-1999]. Im nahkritischen Bereich ($T < 374 \text{ °C}$) kann Wasser zudem als Säure-Base-Katalysator wirken, so dass Biomasse (besonders Cellulose) schnell in kleinere Einheiten (z. B. Zucker) aufgespalten wird. Eine ausführliche Diskussion der Eigenschaften von Wasser in Abhängigkeit von Temperatur und Druck findet sich in [Ric-2002] und [Wei-2005]. An dieser Stelle mögen die in Tabelle 3.1 aufgeführten Werte einen Eindruck von den durch Druck und Temperaturvariation bewirkten Änderungen vermitteln.

Tabelle 3.1: Druck- und Temperaturabhängigkeit einiger physikochemischer Größen für Wasser [Mar-1981, NBS-1984, Uem-1980]. $\text{p}K_w = -\lg(K_w / (\text{mol}^2 \text{ kg}^{-2}))$.

	„normales“ Wasser	unterkritisches Wasser	überkritisches Wasser		überhitzter Dampf
$T / \text{°C}$	25	250	400	400	400
p / MPa	0,1	5	25	50	0,1
$\rho / \text{g cm}^{-3}$	0,997	0,80	0,17	0,58	0,0003
ϵ_r	78,5	27,1	5,9	12,2	1
$\text{p}K_w$	14,0	11,2	19,4	11,9	-
$c_p / \text{kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$	4,22	4,86	13,0	6,8	2,1
$\eta / \text{mPa s}$	0,89	0,11	0,03	0,07	0,02
$\lambda / \text{mW m}^{-1} \text{ K}^{-1}$	608	620	160	438	55

¹ Werte beziehen sich auf den Bereich $T \leq 550 \text{ °C}$ und $p \leq 50 \text{ MPa}$.

3.2 SCWO (Supercritical Water Oxidation)

Die Oxidation von organischen Substanzen in überkritischem Wasser wird im Allgemeinen als Supercritical Water Oxidation (SCWO) oder auch als Hydrothermal Oxidation (HTO) bezeichnet. Ein einfaches Schema des SCWO-Prozesses ist in Abb. 3.2 gezeigt. Für organischen Kohlenstoff ergeben sich bei Temperaturen von 500 - 600 °C, 25 - 35 MPa und Verweilzeiten < 1 min exzellente Abbaueffizienzen von 99 % und höher. Schädliche Emissionen werden vermieden: in organischen Verbindungen enthaltene Halogene und die Heteroatome Phosphor und Schwefel werden unter SCWO-Bedingungen zu den Säuren Halogenwasserstoff, Phosphorsäure und Schwefelsäure, bzw. bei Neutralisation mit Lauge oder basischem Feed zu deren Salzen umgesetzt [Tes-1999]. Stickstoff-Heteroatome hingegen werden hauptsächlich zu N₂ abgebaut, in geringen Mengen entstehen auch gelöstes NH₄⁺ und NO₃⁻, gasförmiges N₂O und gasförmiges NO_x [Coc-1996, Tes-1999]². Aufgrund der im Vergleich zur konventionellen Verbrennung relativ niedrigen Reaktionstemperatur wird kein thermisches NO_x gebildet [Abe-2000, Kil-1992]. Für die Oxidation von Aminen in überkritischem Wasser ergaben sich bei 540 - 600 °C und 25 - 28 MPa ohne Nachbehandlung sowohl im flüssigen Reaktorausstrag (Nitrat- und Ammonium-Ionen) als auch im Abgas (NO_x) derart niedrige Schadstoffkonzentrationen, dass für Deutschland gültige Normen (Abwasser V, Anh. 22 und 17. BImSchV) eingehalten wurden [Sch-1999]. Unpolare organische Substanzen sind in überkritischem Wasser praktisch vollständig löslich [Mod-1985, Tes-1999]. Ihre Oxidation kann daher in überkritischem Wasser einphasig und somit ohne Transportlimitierungen erfolgen. Die flüssigkeitsähnlichen Fluidichten bei einer Reaktionsführung in nah- oder überkritischem Wasser erlauben gegenüber der konventionellen Verbrennung bei Umgebungsdruck um den Faktor 100 - 1000 kleinere Apparateabmessungen und damit prinzipiell den wirtschaftlichen Einsatz von teuren, korrosionsfesten Sonderlegierungen.

2 NO_x steht allgemein für ein beliebiges Gemisch der Schadstoffe NO und NO₂.

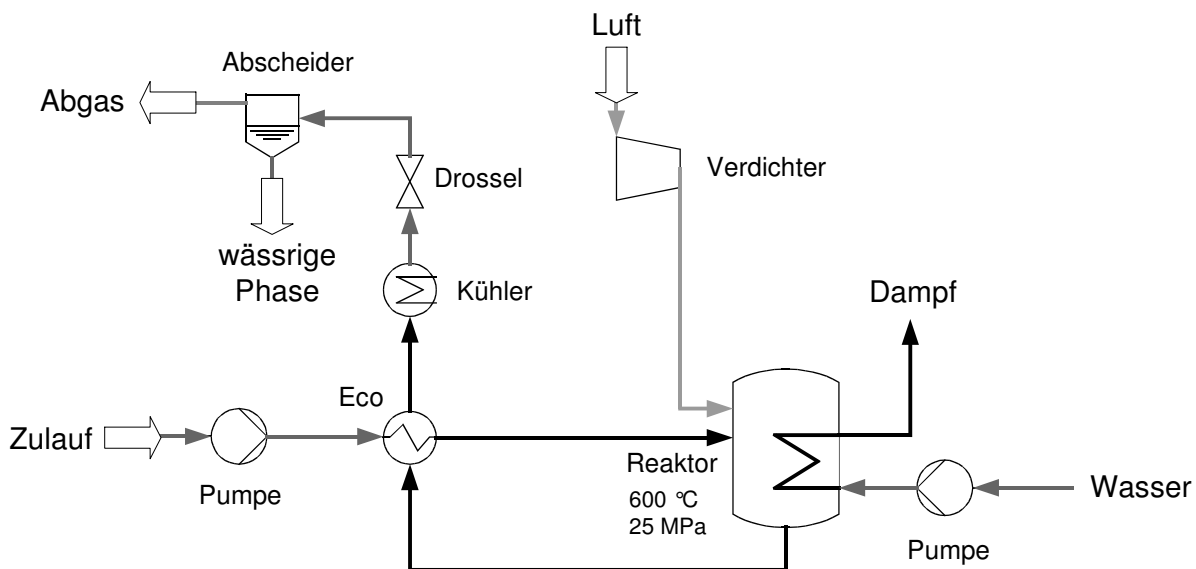


Abb. 3.2: Fließbild des SCWO-Prozesses. Eine Pumpe fördert den Feed unter Druckerhöhung in den Eco-Wärmetauscher, wo der Feed durch den heißen Reaktorausstrag aufgeheizt wird. Im Reaktor wird zur Totaloxidation des Feeds verdichtete Luft zugeführt. Alternativ kann auch flüssiger Sauerstoff mit einer Hochdruckpumpe zugeführt werden. Die freiwerdende Reaktionswärme heizt den eintretenden Feed- und Luftstrom auf Reaktionstemperatur auf und wird zur Dampferzeugung genutzt. Der heiße Reaktorausstrag wird im Eco-Wärmetauscher und einem nachgeschalteten Kühler abgekühlt, in einer Drossel entspannt und in einem Abscheider in Gas- und Flüssigphase getrennt.

Zur Zeit existieren erst wenige kommerzielle SCWO-Anlagen. Diese behandeln einen überwiegend homogenen Feed (z. B. mit Aminen oder Alkoholen belastete Abwässer). Eine breite Verwendung scheitert zur Zeit an den folgenden noch zu lösenden Herausforderungen:

- Salzausfall bei überkritischer Temperatur
→ führt zu Fouling oder gar Verstopfen
- Korrosion in heißem Hochdruckwasser
→ Materialwahl problematisch
- Kinetik des oxidativen Abbaus von Feedinhaltsstoffen
→ nur lückenhaft bekannt
- Feststoffförderung unter Druck
→ problematisch [Jan-2004, Sch-2000].

Salzausfall

Metallionen im Feed reagieren unter SCWO-Bedingungen mit Sauerstoff zu schwerlöslichen Oxiden. Diese sind oft von geringer Festigkeit (spröde) und werden einfach im Fluidstrom mitgetragen. Ausfallende Salze wie K_2SO_4 hingegen können sehr „klebrig“ sein bzw. leicht verklumpen, sich auf umströmte Oberflächen setzen, den Wärmetransport behindern, Korrosion fördern und den Fluidstrom einengen oder ganz versperren. Erste Beobachtungen hierzu stammen von *Hodes et al.*: sie simulierten die Ablagerung unter Prozessbedingungen indem sie in überkritischem Wasser K_2SO_4 aus dem Fluidstrom an einem beheizten zylinderförmigen Probekörper abschieden [Hod-2004]. Die Partikelbildung durch ausfallendes Salz wurde von *Armellini et al.* für die Modellsalze NaCl und Na_2SO_4 in nah- und überkritischem Wasser in Abhängigkeit von Temperatur, Druck und Salzkonzentration bestimmt [Arm-1994]. Alkalichloride und -sulfate sind zum einen in Biomasse enthalten, zum anderen stellen sie bei dem SCWO-Prozess die neutralisierten oxidativen Endprodukte von organischen Feedinhaltsstoffen mit Chlor- und Schwefelheteroatomen (siehe Korrosion: Neutralisation des Reaktorausstrags) dar.

Partikelbildung erscheint neben der Ablagerung von Salzen an Wänden auch unter dem Gesichtspunkt von Erosion in Rohrleitungen, Wärmetauscher und Reaktor problematisch. So kann vor allem bei Materialien mit passivierender Oxidschicht die Oberfläche durch im Fluidstrom befindliche Feststoffpartikel mechanisch abgetragen und einem Korrosionsangriff zugänglich gemacht werden [Tes-1999].

Zur Beherrschung des Salzausfalls wurden verschiedene Reaktordesigns (siehe Abb. 3.3) entwickelt [Abe-2000, Bar-1992, Sch-1999, Tes-1999]. In einem einfachen *Strömungsrohrreaktor* soll eine ausreichend hohe Strömungsgeschwindigkeit bei Salzausfall Fouling reduzieren und Kristalle im Fluidstrom halten. Bisher wurden Strömungsrohrreaktoren allerdings nur bei sehr geringen Feststoff- oder Salzgehalten eingesetzt. Beim *Schwitzwandreaktor* ist die eigentliche Reaktorwand mit kleinen Bohrungen versehen, durch die reines Wasser in den Reaktorinnenraum strömt, die Wand mit einem dünnen Film belegt und vor Fouling und korrosiven Stoffen schützt. Eine äußere Reaktorwand aus Edelstahl hat drucktragende Wirkung. Der *Zweizonenreaktor* besteht aus einem Kessel mit oben einer

heißen Reaktionszone und unten einer kalten Zone, in die ausfallendes Salz fällt. Die Salzlösung in der unteren Zone und die heißen Reaktionsprodukte der oberen Zone werden kontinuierlich abgezogen. Vom energetischen Standpunkt aus betrachtet, arbeitet ein Strömungsrührreaktor am effektivsten. Bei den beiden anderen Konzepten kommt es zu dem energetisch unvorteilhaften Aufeinandertreffen und Vermischen von kaltem und heißem Fluid (vgl. Anhang B).

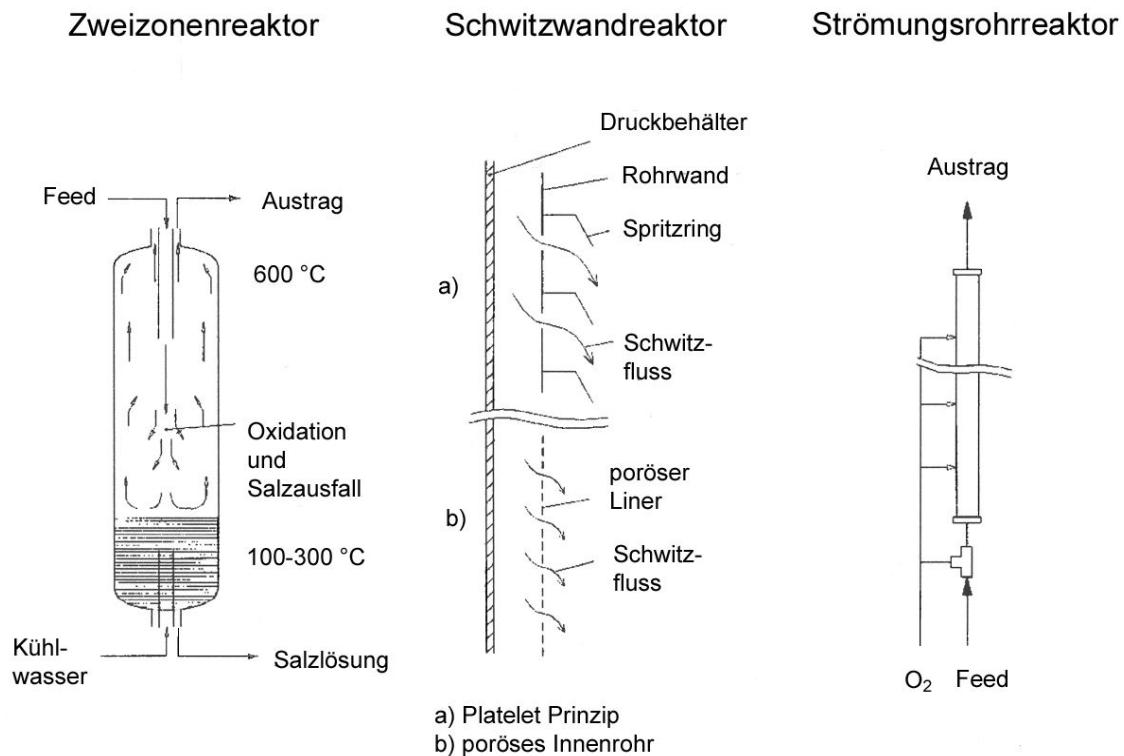


Abb. 3.3: Reaktorkonzepte zur Beherrschung des Salzausfalls nach [Sch-1999].

Zwischen Vorheizung und Reaktor geschaltete Hydrozyklone könnten Salzpartikel aus dem Fluidstrom abtrennen [Abe-2000]. Kreuzstrom-Mikrofilter haben sich bisher nicht bewährt. Erste Versuche mit ihnen ergaben zwar eine hohe Trennungseffizienz, jedoch verstopften diese schnell [Goe-1995, Hod-2004]. Denkbar ist auch eine Parallelschaltung von zwei Apparaten (Reaktor oder Wärmetauscher): der eine wird bei Reaktionsbedingungen betrieben, der andere wird mit kaltem Wasser gespült und von Salzablagerungen gereinigt [Abe-2000]. Lagert sich zu viel Salz in dem ersten Apparat ab, wird auf den zweiten umgeschaltet und der erste gespült. Setzt sich der zweite zu, wird wieder auf den gereinigten ersten umgeschaltet.

Nachteilig ist hier neben den höheren Apparatelkosten, dass bei jedem Wechsel ein Anfahren auf Betriebstemperatur erfolgen muss.

Weiterhin erscheint durch Zugabe bestimmter (Fremd-)Salze eine Verschiebung des Salzausfalls zu höheren Temperaturen oder die Bildung von Salzpartikeln mit geringerer Ablagerungsneigung möglich [Hod-2004].

Korrosion

Kein zur Zeit kommerziell erhältlicher Werkstoff erfüllt alle Anforderungen für eine Verwendung als universelles Wärmetauscher- oder Reaktormaterial im SCWO-Prozess. Schon reines Wasser zeigt bei einigen Werkstoffen wie z. B. Nickel bei hohen Temperaturen und Drücken korrosives Verhalten [Kau-1999]. Kommen Sauerstoff, Mineralsäuren oder deren Salze hinzu, verschärft sich die Korrosionsproblematik dramatisch. Einzelne Materialien eignen sich nur für einen Einsatz in bestimmten Temperatur- und Druckbereichen, nur in Sauerstoffabwesenheit, nur für bestimmte Mineralsäuren bzw. Salze oder nur für bestimmte pH-Werte. Ein Werkstoff, der unter- und überkritischem Wasser bei allen Temperaturen, Drücken, in Anwesenheit von Sauerstoff und allen Mineralsäuren widersteht, ist zur Zeit noch nicht gefunden [Kri-1999]. Mineralsäuren und -salze sind je nach Feedzusammensetzung nicht nur im Feed selbst enthalten, sondern können auch im Lauf der Totaloxidation im Reaktor entstehen. Das bedeutet, dass der eingangs genannte Vorteil des SCWO-Verfahrens, bezüglich typischer Verbrennungs-Schadstoffe wie SO_2 sehr emissionsarm zu arbeiten mit dem Nachteil eines potenziell korrosiven Reaktorausstrags erkauft wird. Tabelle 3.2 zeigt eine Übersicht von korrosionsstabilen Werkstoffen und deren Verwendungsbereiche bei **Sauerstoffanwesenheit** und unter **sauren Bedingungen**.

Edelstahl ist zwar wesentlich kostengünstiger als Ni-Basislegierungen, weist aber trotz ähnlicher Einsatzbereiche im Allgemeinen ein schlechteres Korrosionsverhalten und eine erheblich geringere Hochtemperaturfestigkeit auf [Bou-2001, Kri-1999].

Tabelle 3.2: Einsatzbereich verschiedener Werkstoffe für heißes Hochdruckwasser mit Sauerstoff und Säure [Bou-2001, Bou-1999, Kri-1999]. ++ = ausgezeichnete Korrosionsresistenz, + = geeignet, (+) = bedingt geeignet, - = ungeeignet. ¹⁾ ab 400 °C Korrosion, ²⁾ ab 350 °C Korrosion, ³⁾ ab 250 °C Korrosion, ⁴⁾ bei $\rho < 200 \text{ kg m}^{-3}$ korrosionsstabil, ⁵⁾ in verdünnter Phosphorsäure 0,5 % (g g⁻¹) keine messbare Korrosion, bei 1,5 % (g g⁻¹) starke Korrosion, ⁶⁾ in [Kri-1999] kein expliziter Temperaturbereich angegeben, Korrosionsverhalten gilt vermutlich für unter- und überkritische Bedingungen, ⁷⁾ ab 420 °C Korrosion, ⁸⁾ ab 300 °C Korrosion.

Temperatur	Säure	Material					
		Ti	Nb, Ta	Ni-Basislegierung	Au, Pt ⁶⁾	ZrO ₂	Al ₂ O ₃
$T < T_c$	H ₃ PO ₄	+	(+) ²⁾	+	+	+	+
	H ₂ SO ₄	+	(+) ²⁾	(+) ³⁾	+	-	-
	HCl	+	(+) ²⁾	-	-	+	(+) ⁸⁾
$T > T_c$	H ₃ PO ₄	- ¹⁾	-	(+) ⁵⁾	+	+	+
	H ₂ SO ₄	- ¹⁾	-	(+) ⁴⁾	+	-	-
	HCl	++	-	(+) ⁴⁾	-	(+) ⁷⁾	-

Üblicherweise ist im SCWO-Prozess selbst bei neutralem Feed spätestens im Reaktor von sauren Verhältnissen auszugehen; hier entstehen bei der Totaloxidation aus organischen Heteroatomen Mineralsäuren. Durch Zusatz von basischen Substanzen wie NaOH reagieren die Mineralsäuren zu ihren Salzen [Tes-1999]. Nach *Kritzer et al.* verbessert sich für **neutrale Lösungen** die Korrosionsstabilität von Nickelbasislegierungen (z. B. Inconel 625 und Hastelloy C-276), hochreinem Al₂O₃ und CeO₂-stabilisiertem ZrO₂ in heißem Hochdruckwasser [Kri-1999]. Lediglich die Anwesenheit von Chloridionen sorgt bei Nickelbasislegierungen für Lochfraß-Korrosion. Nach Untersuchungen von *Kaul* sind in Sauerstoffanwesenheit Iridium, Kupfer und Palladium in unter- und überkritischem Wasser ebenfalls stabil [Brö-1999, Kau-1999]. Der gleichzeitige Einfluss von Sauerstoff und Säuren oder Salzen wurde nicht untersucht. In **alkalischer Lösung** sind Nickelbasislegierungen zwar bei unterkritischen Bedingungen (auch in Chloridanwesenheit) stabiler als in saurer Lösung, im überkritischen Bereich tritt jedoch mit NaOH massive Korrosion auf. Hier sind ZrO₂-Keramiken vorzuziehen, die gegen überkritische NaOH-Lösung gute Korrosionsresistenz zeigen. Al₂O₃-Keramiken sind nicht geeignet.

In **Sauerstoffabwesenheit** werden Ni-Basislegierungen in heißem Hochdruckwasser deutlich weniger stark von HCl angegriffen und es tritt kein Lochfraß auf. Lösungen von H₂SO₄ oder SO₄²⁻ korrodieren diese auch ohne Sauerstoff. In NaOH- und H₃PO₄-Lösungen hingegen sind Ni-Basislegierungen korrosionsstabil [Kri-1999]. Iridium, Silber und Palladium sind bei

unter- und überkritischen Bedingungen in essigsaurer Lösung inert, Kupfer erfährt zwischen 330 und 390 °C leichte, tolerierbare Korrosion [Brö-1999, Kau-1999].

Die Korrosion in einer SCWO-Anlage ist nicht einheitlich. Am stärksten sind Vorwärmer und Kühler bzw. der Eco-Wärmetauscher betroffen, in welchen ein weiter Temperaturbereich durchlaufen wird [Tes-1999]. Materialien wie Titan, Tantal, Gold oder Platin sind im Allgemeinen teuer und haben schlechte Festigkeitseigenschaften, können aber als dünne Innenauskleidung („Liner“) für Rohrleitungen und Reaktoren eingesetzt werden. Für HCl- und verdünnte H₃PO₄-haltige Lösungen wird von *Boukis et al.* ein Reaktor aus der Ni-Basislegierung Inconel 625 und eine Auskleidung der Aufheiz- und Abkühlbereiche im Wärmetauscher mit einem Titan-Liner empfohlen [Bou-2001]. Der drucktragende Grundkörper des Wärmetauschers wird aus Edelstahl oder einer Ni-Basislegierung gefertigt. Eine Neutralisierung des Reaktorausstrags vor dem Kühlerbereich durch Zudosierung von Lauge kann die Korrosionsproblematik entschärfen, verschlechtert aber die energetische Effizienz eines Eco-Wärmetauschers [Hod-2004].

Abbaukinetik

Erste kinetische Untersuchungen der SCWO galten der globalen Abbaugeschwindigkeit von realen Abfällen wie Klärschlamm oder chemischen Kampfstoffen. Man ging dann jedoch bald zur Untersuchung einzelner Modellsubstanzen unter wohldefinierten Bedingungen über, da reale Abfälle aus vielen Inhaltsstoffen zusammengesetzt sind und in ihrer Zusammensetzung variieren. Ein Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten nach einem formalkinetischen Ansatz erster Ordnung für die Oxidation verschiedener Modellsubstanzen in Abb. 3.4 zeigt deutlich den refraktären Charakter einiger niedermolekularer Substanzen. Während Glucose sich unter oxidativen Bedingungen schon bei 300 °C schnell zersetzt, sind für Essigsäure, CO und H₂ deutlich höhere Temperaturen und Verweilzeiten nötig (bei 550 °C Reaktionszeiten von einigen Sekunden). Noch langsamer verläuft der Abbau von Methan mit im Vergleich zu Essigsäure etwa zehnmal kleineren Geschwindigkeitskonstanten. Zum oxidativen Abbau von NH₃ schließlich sind sogar bei Temperaturen größer 600 °C Reaktionszeiten von mehreren Minuten erforderlich [Tes-1999].

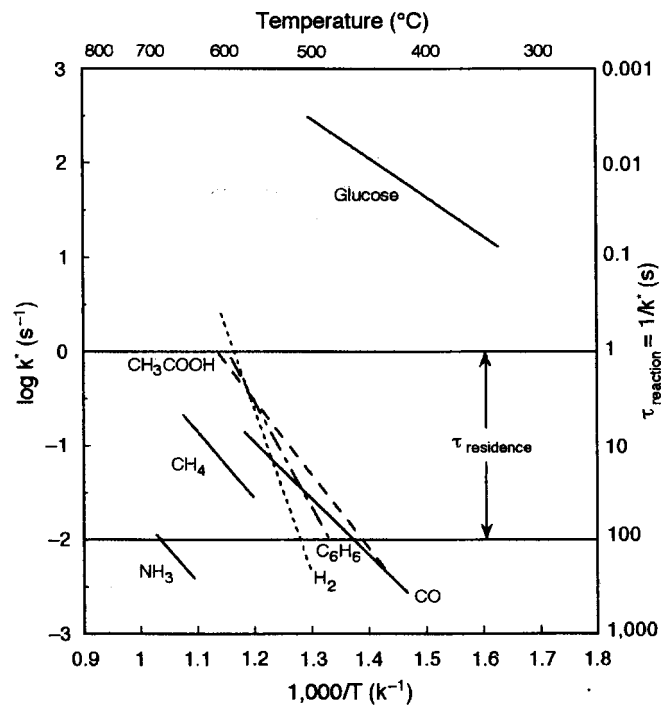


Abb. 3.4: Vergleich der Reaktionsraten des oxidativen Abbaus von NH₃, CH₄, H₂, CO, Essigsäure und Glucose [Tes-1999]. τ_{reaction} entspricht der Reaktionszeit, in der die Ausgangskonzentration auf e⁻¹ bzw. 37 % ihres Ausgangswertes gesunken ist.

3.3 Biomasse

Allgemeines

Nach *Kaltschmitt* werden unter dem Begriff Biomasse sämtliche Stoffe organischer Herkunft verstanden [Kal-2001]:

„Biomasse beinhaltet (...) die in der Natur lebende Phyto- und Zoomasse (Pflanzen und Tiere), die daraus resultierenden Rückstände (z. B. tierische Exkremente), abgestorbene (aber noch nicht fossile) Phyto- und Zoomasse (z. B. Stroh) und im weiteren Sinne alle Stoffe, die (...) durch eine technische Umwandlung oder stoffliche Nutzung entstanden sind bzw. anfallen...“

Der als Energieträger einsetzbare Teil der Biomasse umspannt damit einen sehr weiten Bereich unterschiedlicher Substanzen: angefangen von Holz, über spezielle Energiepflanzen wie Chinaschilf (*Miscanthus*), Raps, Getreide, Zuckerrüben und Topinambur, Stroh und andere Erntereste der Landwirtschaft, Grasschnitt aus der Landschaftspflege, organische Abfälle aus Haushalten und Industrie, Schlachthofabfälle, Festmist und Gülle bis hin zu Klärschlamm und organisch belasteten Abwässern der Lebensmittelindustrie und Kommunen.

Potenzial an feuchter Biomasse

Pro Jahr wächst weltweit mit ca. 120 Mrd. t pflanzlicher Biomasse (bezogen auf die Trockenmasse TM) ein theoretisches Energiepotenzial von ca. 2900 EJ (Exa-Joule, 1 EJ = 10^{18} J) heran [Kru-2006, Moh-2000]. Diese beeindruckende Energiemenge entspricht zur Zeit dem achtfachen jährlichen weltweiten (Primär-)Energieverbrauch von 360 EJ. Allerdings wird in der Diskussion um Biomasse oft vergessen, dass ein Großteil der Biomasse wegen technischer, ökologischer (z. B. Erhaltung des Humusgehalts im Boden, Pflanzen als Nahrung für Lebewesen³) und struktureller Schranken (z. B. Vorkommen in unzugänglichen Regionen) nicht erschlossen werden kann. Diese Fehleinschätzung zieht sich sowohl durch populärwissenschaftliche Publikationen als auch Fachvorträge, z. B. [Wüs-2004]. Je nach Studie wird das tatsächlich technisch nutzbare Potenzial auf 30 - 1100 EJ a⁻¹ geschätzt [Hoo-2003]. Große Abweichungen ergeben sich vor allem durch unterschiedliche Annahmen in der verfügbaren Agrarfläche und der erreichbaren Energieausbeute beim Anbau schnellwachsender Energiepflanzen wie Chinaschilf. Nach *Berndes et al.*, *Kaltschmitt* und *Mohr* erscheint ein nutzbares Potenzial von 100 - 300 EJ a⁻¹ realistisch [Ber-2003, Kal-2001, Moh-2000]. Somit ist abzu-

3 „...davon lebt alles, was kreucht und fleucht“ [Moh-2000].

sehen, dass selbst bei vollständiger Erschließung des Biomassepotenzials dieses alleine nicht zur Deckung des Energiebedarfs ausreicht. Verschärfend kommt neben einem prognostizierten steigenden weltweiten Energieverbrauch hinzu, dass in Zukunft verstärkt auch eine stoffliche Nutzung der Biomasse zu erwarten ist. So sollen der verknappende Rohstoff Erdöl und seine chemischen Produkte durch eine analoge Wertschöpfungskette auf Biomassebasis ersetzt werden [Bic-2005]. Biomasse kann somit das nahende globale Energieproblem sich erschöpfender fossiler Ressourcen selbst nicht lösen, aber doch einen substantziellen Beitrag leisten.

Tabelle 3.3: Feuchte- und Aschegehalt verschiedener Abfall-Biomassen [ATV-1985, Faa-1997, HEC-1974b, Sch-2000]. Die Feuchteangabe bezieht sich auf die (feuchte) Gesamtmasse, die Aschemenge auf die Trockenmasse TM. k.A. = keine Angabe.

Biomasse	Feuchte % (g g ⁻¹)	Asche in der Trockenmasse % (g g ⁻¹) TM
Landwirtschaft (z. B. Stroh, Heu, Blattmasse)	15-80	1-10
organische Abfälle (z. B. Haushalt, Gemüse- und Obstproduktion, Schlachtabfälle)	10-80	1-20
Durchforstungsholz, Baumschnitt und Industrierestholz	15-50	1-5
Klärschlamm	60-95	20-65
konzentrierte Abwässer der Lebensmittelindustrie	85-99	k.A.

In Deutschland fallen zur Zeit ca. 75 Mio. t a⁻¹ (TM) an biogenen Reststoffen aus Land- und Forstwirtschaft, produzierendem Gewerbe und kommunalem Sektor an. Zu nennen sind hier vor allem Stroh und Heu, Restholz aus Wald und Industrie, landwirtschaftlicher Grünabfall wie Kartoffel- und Rübenkraut sowie Küchen- und Gartenabfälle (siehe Tabelle 3.3). Bei energetischer Nutzung dieser Reststoffe ließen sich 5 - 10 % des derzeitigen Primärenergiebedarfs in Deutschland decken [Kal-2001, Mar-1997]. Nun liegen ca. 25 % dieser 75 Mio. t a⁻¹ als „nasse“ Biomasse mit einem Wassergehalt von > 60 % (g g⁻¹) vor und sind wegen ihres hohen Feuchtigkeitsgehalts⁴ ungeeignet für eine konventionelle Verbrennung oder Vergasung [Kru-2006, Lei-2000]. Für eine energetische Nutzung in überkritischem Wasser (SCW⁵) via Vergasung (SCWG) oder Verbrennung (SCWO) sind sie jedoch hervorragend geeignet, da hier die Feuchtigkeit nicht stört bzw. sogar das Reaktionsmedium darstellt. Eine energieintensive Trocknung entfällt [Lee-2002, Xu-1996]. Neben feuchter

⁴ Eine Lufttrocknung ist prinzipiell möglich, zieht aber Kosten für Lagerung nach sich.

⁵ SCW = Abkürzung für überkritisches Wasser (supercritical water).

Biomasse ist prinzipiell aber auch eine Verwertung von Holz und ähnlichen Energiestoffen (z. B. Chinaschilf) in überkritischem Wasser denkbar.

Zusammensetzung der Biomasse

Pflanzliche Biomasse besteht in der Trockenmasse typischerweise zu 95 % (g g^{-1}) aus Cellulose, Hemicellulose und Lignin. Während in der Cellulose Glucoseeinheiten β -(1,4)-glykosidisch zu einer unverzweigten Polysaccharidkette verknüpft sind, wird unter dem Sammelbegriff Hemicellulose ein verzweigtes Polysaccharid aus verschiedenen monomeren Kohlenhydraten wie Xylose, Mannose oder Galactose verstanden. Lignin bildet eine dreidimensionale Polymerstruktur aus unterschiedlich gebundenen, mit Hydroxy- und Methoxygruppen substituierten Phenylpropan-Einheiten [Bey-1991, Kal-2001]. Abweichend hiervon finden sich in einigen Pflanzen hohe Gehalte an Saccharose (z. B. Zuckerrübe), Proteinen (z. B. Roggenkörner) oder Ölen (z. B. Samen von Raps und Sonnenblume). Tabelle 3.4 vermittelt einen Eindruck von der Bandbreite der Zusammensetzung verschiedener Biomassen.

Tabelle 3.4: Zusammensetzung verschiedener Biomassen [ATV-1985, Dem-1998, Got-1999, Har-1975, HEC-1974a, HEC-1974b, Kal-2001]. Die Feuchte bezieht sich auf die (feuchte) Gesamtmasse, alle anderen Angaben sind in % (g g^{-1}) bezogen auf die Trockenmasse (TM). Aufgeführt sind jeweils nur die Hauptbestandteile. Je nach Quelle wurde die Zusammensetzung verschiedenartig angegeben, so wird z. B. mal in Cellulose, Hemicellulose und Lignin unterschieden, mal nur der Oberbegriff Faser verwendet. k.A. = keine Angabe, * = Werte wurden umgerechnet oder korrigiert.

Biomasse	Feuchte % (g g^{-1})	Zusammensetzung der Trockenmasse % (g g^{-1}) TM
Laubholz	≈ 50	Cellulose 40-42, Hemicellulose 30-35, Lignin 20-22, Asche 0,5
Nadelholz	≈ 50	Cellulose 40-43, Hemicellulose 21-23, Lignin 27-28
Gräser	65-80	Asche 5-10, k.A. (inhomogene Zusammensetzung)
Roggen (Korn)	9-20	Stärke 65, Saccharose 6, Protein 11, Faser 3, Fett/Öl 2, Asche 2
Sonnenblume (Samen)	k.A.	Fett/Öl 35-52
Raps (Samen)	k.A.	Fett/Öl 38-43
Zuckerrübe	≈ 75	Saccharose 68-72, Stärke 5-8, Faser 4-5, Protein 4-5, Asche 4
Topinambur (Knolle)	72-81	Zucker 60-68, Inulin 13-18, Protein 2-3
Mais	≈ 15	Stärke 62-65, Faser 2-3, Protein 9-10, Fett/Öl 4, Asche 2
Stroh	10-40	Cellulose 29, Hemicellulose 39, Lignin 19, Asche 13
Mist*	65-80	volatile Feststoffe (z. B. organische Säuren) 19-40, Fasern und Salze
Gülle	85-93	volatile Feststoffe (z. B. organische Säuren) 78, Fasern und Salze
Grünabfall (Haushalt)*	69-95	Kohlenhydrate 60-90, Protein 5-20, Fett und Asche

Biomasse	Feuchte % (g g ⁻¹)	Zusammensetzung der Trockenmasse % (g g ⁻¹) TM
Schlachtabfälle*	40-75	Protein 2-67, Fett 17-93, Kohlenhydrate 0-5, Asche 0,2-7
Klärschlamm	60-95	Protein 16-41, Fett/Öl 3-35, Faser 7-17, Asche 20-65

Probleme bei der konventionellen Biomasseverbrennung

Die Biomasseverbrennung mit konventioneller Verbrennungstechnik ist prinzipiell möglich, erfordert aber Zusatzmaßnahmen und verringert im Vergleich zu fossilen Brennstoffen die Anlageneffizienz. Je nach Aschezusammensetzung ergeben sich bei der Verbrennung von Biomasse unterschiedliche Erweichungstemperaturen der Asche. Während Holz mit 1200 (Verkleben bzw. Sintern der Asche) bis 1400 °C (Aufschmelzen der Asche) als unkritisch gilt, findet bei Getreidekörnern, Stroh und Gras schon bei deutlich tieferen Temperaturen Ascheerweichung statt: Die Asche von Getreidestroh erweicht bei 900 °C, Roggenkörner sogar schon bei 700 °C. Bei Brennstoffen mit niedriger Ascheerweichungstemperatur kommt es bei der Verbrennung zu Anbackungen und Ablagerungen im Feuerungsraum und an Wärmeüberträgerflächen, welche die Hochtemperaturkorrosion begünstigen und die Anlageneffizienz vermindern. Daher wird die Verbrennung entweder bei Temperaturen unter der Ascheerweichungstemperatur (Verbrennung in der Wirbelschicht, bei Rostfeuerung Wasserkühlung des Verbrennungsrostes) durchgeführt oder aber durch Zugabe von calciumhaltigen oder alkalibindenden Additiven (dolomitischer Kalk, Kaolin) die Ascheerweichungstemperatur angehoben [Kal-2001]. Weiterhin muss, wie bereits in Kapitel 1 angesprochen, Biomasse vor einer Verbrennung getrocknet werden.

Basis der vorliegenden Arbeit

Aus dem hohen Anteil an Cellulose in pflanzlicher Biomasse ergab sich das Interesse, die Reaktionen von Cellulose in unter- und überkritischem Wasser zu untersuchen. Zur Vereinfachung (vgl. auch Kapitel 4) wurde Glucose als Modellsubstanz für Cellulose gewählt. Der Einfluss von Salzen auf den hydrothermalen und oxidativen Abbau von Glucose in heißem Hochdruckwasser wurde am Beispiel von Zinksulfat betrachtet. Zinksalze hatten bei Untersuchungen von *Bicker*, *Dai*, *Henk*, *Hirth* und *Ott* einen deutlichen Einfluss auf Reaktionen von Modellsubstanzen wie Fructose, Di- und Polyole und Ethylacetat in nah- und überkritischem Wasser gezeigt [Bic-2005, Dai-2004, Hen-2004, Hir-2003, Ott-2005]. In Klär-

schlamm kommt Zink mit bis zu 1 % (g g^{-1}) TM, in anderen Biomassen in geringeren Mengen (z. B. bei Stroh 5 - 60 mg kg^{-1} TM) vor [HEC-1974a, Kal-2001]. Für proteinhaltige Biomasse wurde das Verhalten der Modellsubstanzen Glycin und Alanin in unter- und überkritischem Wasser mit und ohne Sauerstoff untersucht.

4 Stand der Forschung: Biomasse in unter- und überkritischem Wasser

Überkritisches Wasser eignet sich als Reaktionsmedium zur Zersetzung hochmolekularer Biomassebestandteile. So hydrolysieren Cellulose und Stärke in überkritischem Wasser ohne Zusatz einer Säure oder Base schnell zu wasserlöslichen Oligo- (von Cellohexaose bis Cellobiose) und Monosacchariden (Glucose und Fructose). Bei Untersuchungen von *Sasaki et al.* wurde bei 400 °C und 25 MPa eine Suspension von 3,3 % (g g⁻¹) Cellulose in Wasser innerhalb von 50 ms vollständig abgebaut [Sak-1999, Sas-1998]. Die entstehenden Oligosaccharide hydrolysieren weiter zu Glucose und Fructose, welche wiederum zu Abbauprodukten wie 1,6-Anhydroglucose, Erythrose, 5-Hydroxymethylfurfural (5-HMF), Dihydroxyacetone, Glycerinaldehyd, Pyruvaldehyd und Glykolaldehyd weiterreagieren [Kab-1998]. In unterkritischem Wasser ist die Hydrolysegeschwindigkeit niedriger: nach *Sasaki et al.* wurde bei 320 °C, 25 MPa und $w_0(\text{Cellulose}) = 3,3 \text{ \% (g g}^{-1}\text{)}$ eine Verweilzeit von 10 s zum vollständigen Celluloseumsatz benötigt. Bei 290 °C waren nach 14 s Verweilzeit immer noch ca. 60 % (g g⁻¹) der eingesetzten Cellulosemasse vorhanden.

Als langsamere Konkurrenzreaktion zum hydrolytischen Abbau findet durch C-C Bindungsbruch ein pyrolytischer Abbau von Cellulose und Oligosacchariden statt, dessen Geschwindigkeitskonstanten unter Annahme von Reaktionen erster Ordnung je nach Druck und Temperatur um den Faktor 2 bis 20 kleiner sind als die der Hydrolyse [Kab-1998, Mal-1993]. Oligosaccharide mit endständigen Anhydroglucose-, Erythrose und Glykolaldehydgruppen wurden als wichtige Intermediate des pyrolytischen Abbaus von Cellulose identifiziert [Kab-1998, Koe-1990]. Diese Intermediate können in Anwesenheit von Wasser zu Glucose,

1,6-Anhydroglucose, Erythrose und Glykolaldehyd weiterhydrolysieren [Kab-1998, Mok-1983].

Aufgrund ihrer Rolle als wichtiges Zwischenprodukt des Celluloseabbaus wurde Glucose in zahlreichen Arbeiten (siehe Kapitel 4.1 und 4.2) als Modellsubstanz für Reaktionen von cellulosehaltiger Biomasse in unter- und überkritischem Wasser gewählt und soll im Folgenden zunächst genauer betrachtet werden. Dem schließt sich eine kurze Zusammenfassung des Wissenstands bezüglich des Verhaltens von einzelnen Aminosäuren als Modellsubstanzen für proteinhaltige Biomasse in heißem Hochdruckwasser an. Abschließend wird als Grundlage für mechanistische Überlegungen in Kapitel 6.3 die Chemie von wichtigen Abbauprodukten in unter- und überkritischem Wasser beleuchtet.

4.1 Zersetzung von Glucose in Abwesenheit von Sauerstoff

4.1.1 In neutraler Lösung ohne Salzzugabe

Die Zersetzung von Glucose in unter- und überkritischem Wasser wurde schon von zahlreichen Arbeitsgruppen untersucht. Bereits in den Jahren 1950 bis 1965 wurde beobachtet, dass die hydrothermale Zersetzung von wässriger Glucoselösung bei 100 bis 170 °C und entsprechenden Drücken von 0,1 bis 0,8 MPa über 5-HMF zu Lävulinsäure und Ameisensäure oder zu gelbbraunen Polymerisationsprodukten führt [Kir-1965, New-1951, Sin-1948, Wol-1948]. Dem schlossen sich in den folgenden Jahren Experimente bei höheren Temperaturen und Drücken sowie teilweise kürzeren Verweilzeiten an. Diese Experimente sind aufgrund unterschiedlicher Reaktionsbedingungen sowie der Vielzahl an Reaktionsprodukten und der damit verbundenen Beschränkung auf einige wenige identifizierte Produkte nur bedingt vergleichbar. Trotz dieser Beschränkung wurde versucht, die Einflüsse einzelner Versuchsparameter so weit wie möglich herauszuarbeiten.

In der betrachteten Fachliteratur beziehen sich Konzentrationsangaben des Reaktorfeeds in mol L⁻¹ meist auf Standardbedingungen. Wurde davon abweichend die Stoffmengen-

konzentration c auf Reaktionsbedingungen bezogen, weist ein Vermerk explizit darauf hin und es wird ein auf Standardbedingungen umgerechneter Konzentrationswert angegeben (siehe Anhang B). Ebenso wurden auch Angaben als Massenanteil w in die Stoffmengenkonzentration bei Standardbedingungen umgerechnet. Einige Publikationen treffen keine klare Aussage, ob die eingesetzte Stoffmengenkonzentration an Edukt bei Standard- oder Reaktionsbedingungen angegeben ist. In diesen Fällen wurde im Kontext mit der Versuchsbeschreibung und über Abschätzungen (siehe Anhang B) entschieden. Für eigene Messreihen in Kapitel 6 und 7 wurde die eindeutige Eduktkonzentrationsangabe als Massenanteil w gewählt. Stoffmengenkonzentrationen bei Standardbedingungen lassen sich für geringe Eduktkonzentrationen leicht in diese umrechnen (siehe Anhang B): eine 0,1 molare Glucoselösung entspricht ca. $w_0(\text{Glucose}) = 2 \text{ \% (g g}^{-1}\text{)}$.

Einfluss der Reaktionstemperatur

Simkovic et al. studierten um 1990 die Reaktionen der Glucose⁶ **in unterkritischem Wasser** bei 200 - 385 °C, 34,5 MPa und Verweilzeiten von 24 - 50 s [Sim-1987]. Bei 200 °C erfolgte bei einem recht geringen Glucoseumsatz von 5 % zunächst nur Epimerisierung der Glucose zu Mannose. Mit zunehmender Temperatur traten Dehydratisierungsreaktionen zu 5-HMF und wenig 2-Furaldehyd (Furfural) sowie Epimerisierung zu Fructose hinzu. Bei 300 °C wurden bei einem Umsatz von 98 % nur noch 5-HMF und Furfural als Hauptprodukte gefunden. Im überkritischen Zustand des Wassers bei 385 °C wurden nur noch sehr wenig 5-HMF und Furfural gebildet, stattdessen fanden sich große Mengen an Formaldehyd, Hydroxyaceton und Glycerinaldehyd und geringere Mengen gasförmiger Abbauprodukte wie CO₂, H₂ und CO. Wie die allgemein sehr schlecht schließenden Kohlenstoffbilanzen ($\leq 52 \text{ \%}$) zeigen, blieben jedoch bei allen untersuchten Temperaturen Produkte unidentifiziert.

Bei Temperaturen über 300 °C verlaufen die Abbaureaktionen der Glucose schnell [Mok-1992, Sim-1987]. Um bei erhöhten Temperaturen dennoch die Reaktionskinetik zeitlich auflösen zu können, konstruierten *Kabyemela et al.* ein Mikroreaktorsystem und untersuchten vor wenigen Jahren die Glucosezersetzung im Temperaturbereich 300 - 400 °C, bei 25 - 40 MPa und Verweilzeiten zwischen 0,02 und 2 s [Kab-1997a]. Als Abbauprodukte der 0,007 molaren Glucoselösung wurden Fructose, Erythrose, Glykolaldehyd, Glycerinaldehyd,

⁶ Die Autoren machen keine Angabe zur eingesetzten Glucosekonzentration.

1,6-Anhydroglucose, Dihydroxyacetone und Pyruvaldehyd, in geringen Mengen auch 5-HMF gefunden. Diese Abbauprodukte wurden auch schon von *Bonn* und *Bobleter* bei der hydrothermalen Zersetzung von ^{14}C -isotopenmarkierter Glucose im Temperaturbereich von 220 - 270 °C identifiziert [Bon-1983]. Der folgende in Abb. 4.1 dargestellte Ansatz eines Reaktionsmechanismus wurde von *Kabyemela et al.* vorgeschlagen, um die Bildung der Hauptabbauprodukte zu erklären.

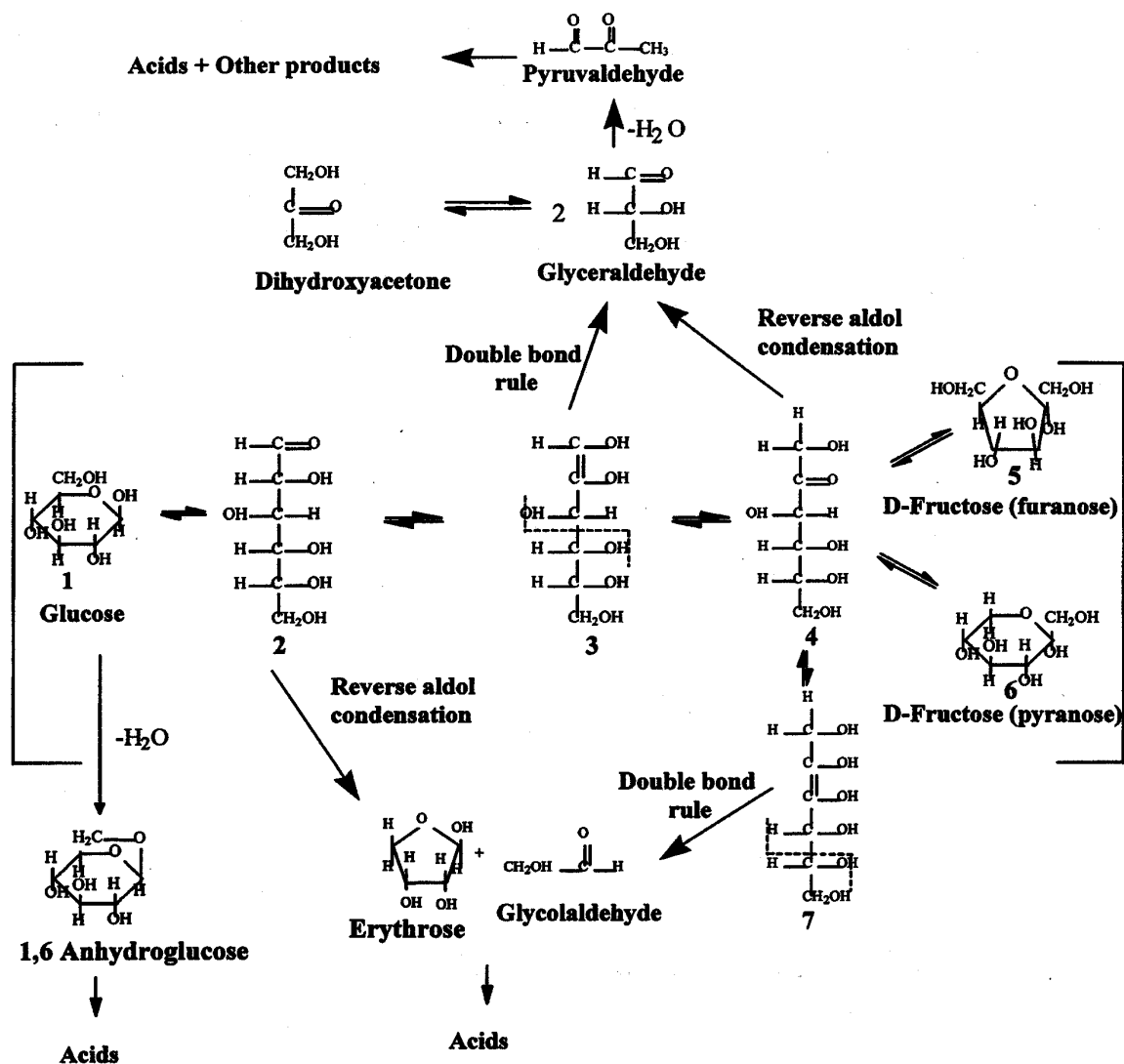


Abb. 4.1: Ansatz zum Reaktionsmechanismus des hydrothermalen Glucoseabbaus in unter- und überkritischem Wasser nach *Kabyemela et al.* [Kab-1999].

Glucose isomerisiert demnach über die offenkettige Form zu Fructose, die Rückreaktion findet nur in vernachlässigbarem Maße statt. Die am Beispiel der Glucose dargestellte

Isomerisierung einer Hexose über ein Endiol **3** wird in der Literatur als Lobry de Bruyn-Alberda van Ekenstein-Umlagerung bezeichnet. Glucose bildet unter Dehydratisierung 1,6-Anhydroglucose. Parallel dazu reagieren Glucose und gebildete Fructose unter Ringöffnung in einer Retro-Aldolreaktion zu Erythrose und Glykolaldehyd oder Glycerinaldehyd und Dihydroxyaceton. Auch ist ein Reaktionsweg über die nach der Lobry de Bruyn-Alberda van Ekenstein Umlagerung gebildeten Endiole **3** und **7** mit Spaltung der durch die Doppelbindung geschwächten C-C Bindung in β -Position denkbar. Glycerinaldehyd steht mit Dihydroxyaceton in einem Isomerisierungsgleichgewicht, das auf der Seite von Dihydroxyaceton liegt. Des Weiteren dehydratisieren Glycerinaldehyd und gebildetes Dihydroxyaceton zu Pyruvaldehyd. 1,6-Anhydroglucose, Erythrose, Glykolaldehyd und Pyruvaldehyd reagieren weiter zu Ameisensäure, Essigsäure und geringen Mengen anderer, nicht identifizierter Abbauprodukte. Untersuchungen an Fructose, 1,6-Anhydroglucose, Erythrose, Dihydroxyaceton und Glycerinaldehyd im Temperaturbereich 300 - 400 °C, zwischen 25 und 40 MPa stützen diesen Mechanismusansatz [Kab-1999, Kab-1997a,b,c]. Ein Mechanismuswechsel beim Übergang vom unter- zum überkritischen Bereich wurde in den durchgeführten Experimenten nicht festgestellt.

Während bei Temperaturen unterhalb der kritischen Temperatur als Abbauprodukte überwiegend höhermolekulare Verbindungen in der flüssigen Phase gefunden werden, findet bei hohen Temperaturen **im überkritischen Bereich** verstärkt ein Abbau zu niedermolekularen gasförmigen Produkten statt. Dies zeigten erste Vergasungsexperimente von Glucose in Wasser bei kritischen Bedingungen von *Amin et al.* im Jahre 1975 [Ami-1975]. Bei Temperaturen unter der kritischen Temperatur von 374 °C bildeten sich neben den in der flüssigen Phase gelösten Reaktionsprodukten nur sehr wenig Gas und viel festes Verkokungsprodukt. In Versuchsreihen bei kritischen Bedingungen (374 °C und 22,1 MPa) hingegen wurde vermehrte Gasbildung und das Ausbleiben der feststoffbildenden Verkokungsreaktionen beobachtet. Das Produktgas der Vergasung von Glucose in überkritischem Wasser besteht typischerweise hauptsächlich aus CO₂, H₂, CO und CH₄ [Ant-1994, Hol-1995a, Lee-2002, Mod-1985]. Daneben entstehen in geringen Mengen (< 1 % (L L⁻¹)) Ethan und Ethen. Ethin hingegen wird nicht gefunden. Über die Bildung von < 1 % (L L⁻¹) Propan und Propen wird von *Lee et al.* [Lee-2002] berichtet. In einer Fortführung der Experimente von *Amin et al.* wurde Glucose mit einer Eduktkonzentration von 3 % (g g⁻¹) (entspricht einer 0,17 molaren

Eduktlösung bei Standardbedingungen) bei Verweilzeiten von 60 min und bei kritischen Bedingungen umgesetzt. Gebildetes Gas bestand hauptsächlich aus CO (39 % (L L⁻¹)), CO₂ (34 % (L L⁻¹)), und H₂ (26 % (L L⁻¹)) und stellte 8 % des mit Glucose eingesetzten Kohlenstoffs [Mod-1985].

Die Vergasungseffizienz bzw. die Menge gebildeter Gase steigt mit zunehmender Reaktionstemperatur stark an. Experimente von *Antal* und Mitarbeitern zur Vergasung von 0,01 molarer wässriger Glucoselösung bei 34,5 MPa und deutlich geringeren Verweilzeiten von 28 - 112 s ergaben die in Abb. 4.2 gezeigte Produktgaszusammensetzung und -menge in Abhängigkeit von der Temperatur [Ant-1994]. Abweichend von der herkömmlichen Ausbeutedefinition, welche die stöchiometrischen Koeffizienten der zugrunde liegenden Bildungsgleichung berücksichtigt, wird in der Vergasungs-Fachliteratur die Ausbeute häufig als gebildete Stoffmenge an Produkt pro eingesetzter Stoffmenge an Reaktant angegeben (siehe Anhang B), wodurch Ausbeuten größer eins auftreten. Zur Unterscheidung werden diese Ausbeuten im Folgenden mit A_{py} (nach product yield) bezeichnet.

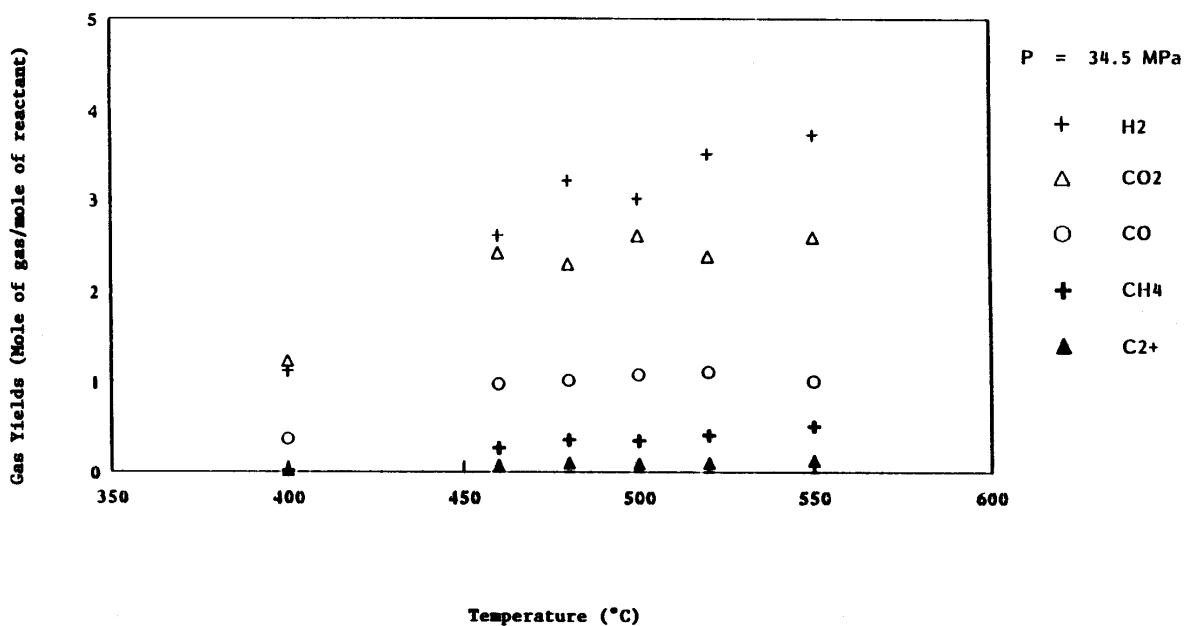


Abb. 4.2: Produktausbeuten A_{py} der Vergasung von 0,01 molarer Glucoselösung in überkritischem Wasser bei 34,5 MPa und 28 - 112 s Verweilzeit von *Antal et al.* [Ant-1994]. Wegen der Dichteabnahme mit zunehmender Temperatur nehmen die Verweilzeiten bei konstantem Feedmassenstrom ebenfalls ab: bei 400 °C betrug die Verweilzeit 112 s, bei 550 °C 28 s.

Holgate *et al.* führten ähnliche Versuche zur Vergasung von Glucose in überkritischem Wasser bei einem Druck von 24,6 MPa, 425 - 600 °C und kurzen Verweilzeiten von 5 - 10 s durch [Hol-1995a]. Die eingesetzte Eduktkonzentration war mit 1 mmol L⁻¹ (bei Reaktionsbedingungen, entspricht nach Anhang B unter Standardbedingungen je nach Temperatur einer 0,008 - 0,014 molaren Eduktlösung) vergleichsweise niedrig. Vollständige Umsetzung der Glucose zu gasförmigen Produkten trat erst bei Temperaturen von 575 °C und höher auf, bei niedrigeren Temperaturen wurden mittels HPLC bis zu 26 verschiedene Substanzen in der flüssigen Phase des Reaktorausstrags detektiert. Identifiziert wurden Essigsäure, Acetaldehyd, 5-HMF, Furfural, 5-Methylfurfural, Acrylsäure, Milchsäure und Ameisensäure, wobei die letzten beiden nur bei Temperaturen unter 525 °C auftraten. In Abb. 4.3 sind die Ausbeuten der wichtigsten identifizierten Reaktionsprodukte über die Temperatur dargestellt.

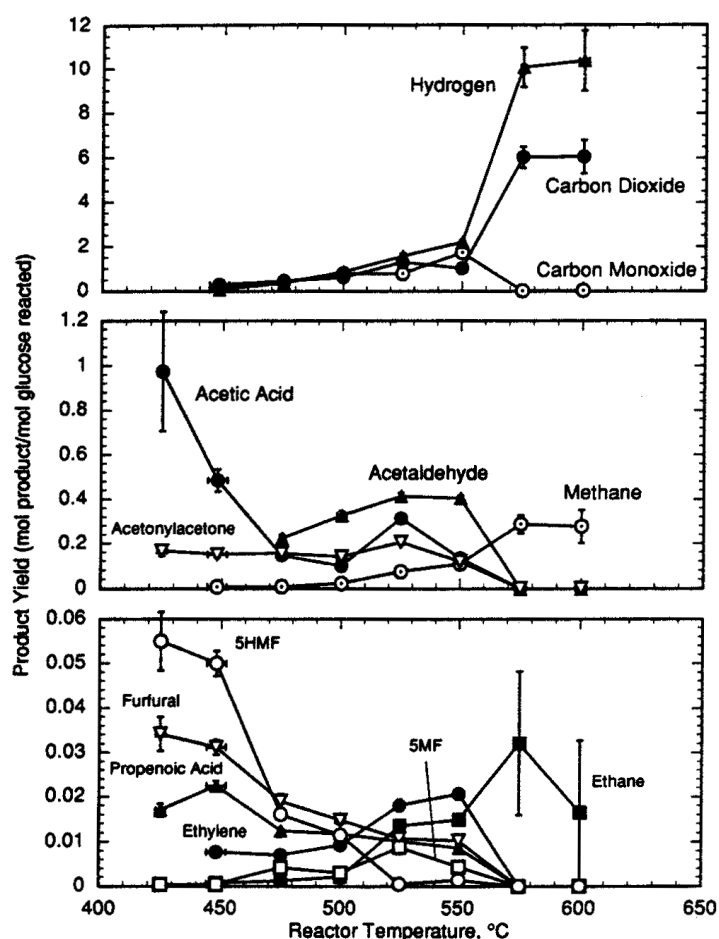


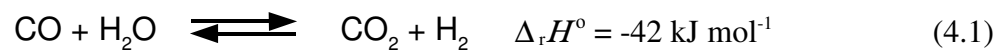
Abb. 4.3: Ausbeuten A_{py} an H₂, CO₂, CO, Methan, Essigsäure, Acetaldehyd und 5-HMF bei 425 - 600 °C, 24,6 MPa und 6 s Verweilzeit [Hol-1995a]. Unter 475 °C wurde Acetaldehyd im HPLC-Chromatogramm verdeckt und konnte daher nicht ausgewertet werden.

Eine kinetische Auswertung der Experimente von *Holgate et al.* wurde nicht vorgenommen, da schon bei der niedrigsten Temperatur von 425 °C und der kleinsten Verweilzeit von 6 s ca. 97 % der eingesetzten Glucose abgebaut waren. Es wurden lediglich Umsätze von Glucose und Ausbeuten an identifizierten Produkten bestimmt.

Von 425 bis 550 °C nahmen die Ausbeuten der flüssigen Produkte Essigsäure und 5-HMF (wie auch der anderen, nicht dargestellten flüssigen Reaktionsprodukte) mit der Temperatur ab, die Ausbeute an Acetaldehyd nahm leicht zu. Bei 575 °C und 600 °C wurden keine flüssigen Reaktionsprodukte mehr gefunden, Glucose hatte sich praktisch vollständig zu einem Gasmisch aus H₂ (61 % (L L⁻¹)), CO₂ (37 % (L L⁻¹)) und Methan (2 % (L L⁻¹)) umgesetzt [Hol-1995a].

Zur Beschreibung des Vergasungsvorgangs im Reaktor können in Anlehnung an *Schmieder et al.* und *Onken und Behr* die folgenden Gleichgewichtsreaktionen (4.1) - (4.3) herangezogen werden [Onk-1996, Sch-2000].

Konvertierung:

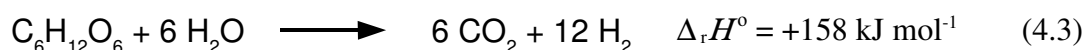


Methanisierung:



Tritt vollständige Vergasung der Biomasse ein, so bildet sich gemäß (4.1) - (4.3) ein Gleichgewicht zwischen Methan, CO₂, Wasser, CO und H₂ aus.

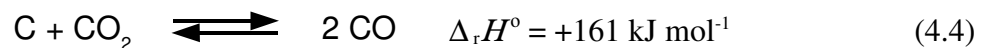
Reformierung:



Die formulierte Reformierungsreaktion Gl. (4.3) dient lediglich als Grundlage zur thermodynamischen Gleichgewichtsberechnung der Gasphase, tatsächlich reagiert relativ wenig Glucose direkt unter Vergasung mit Wasser, sondern hauptsächlich deren Isomerisierungs-, Dehydratisierungs-, Kondensations- und Fragmentierungsprodukte [Lee-2002]. Entsprechend

finden sich in Vergasungsexperimenten neben den gasförmigen Wunschprodukten H_2 , CO , CO_2 und CH_4 auch höhere Kohlenwasserstoffe wie Ethan und Ethen, sowie teerartiges Pyrolyseöl und bei niedrigen Temperaturen und Drücken oder hohen Eduktkonzentrationen auch Pyrolysekoks [Ant-2000].

Ergibt sich aufgrund sehr hoher Glucosekonzentration auch bei Erreichen des Gleichgewichts keine vollständige Vergasung, so tritt zur Gleichgewichtsberechnung das Boudouardgleichgewicht hinzu:



C steht in dieser Gleichung für in Verkokungsprozessen gebildeten Kohlenstoff.

Unter der Annahme der Einstellung eines thermodynamischen Gleichgewichts kann über die entsprechenden Gleichgewichtskonstanten ein Gleichungssystem aufgestellt werden, dessen Lösung die Gaszusammensetzung bei einem bestimmten Druck, einer bestimmten Temperatur und - im Falle vollständiger Vergasung - einer bestimmten Glucosekonzentration ergibt. *Steeper et al.* merken hierzu allerdings an, dass bei hohem Druck die Nichtidealität des überkritischen Wassers (und der beteiligten Gase) gegenüber der idealen Gasphasenberechnung die freien Reaktionsenthalpien und damit auch die Gleichgewichtskonstanten (vergleiche Kapitel 4.5.2) beeinflussen kann [Ste-1997].

Einfluss der Eduktkonzentration

Bei den Versuchen von *Holgate et al.* entstand ab 575 °C ein praktisch CO -freies Gas aus hauptsächlich H_2 und CO_2 . Im Gegensatz zu Experimenten von *Yu et al.* stimmte die Gaszusammensetzung damit gut mit thermodynamischen Gleichgewichtsberechnungen überein [Hol-1995a, Yu-1993]. Dies wurde damit erklärt, dass die eingesetzten Glucosekonzentrationen von ca. $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ um den Faktor 0,1 kleiner als die von *Yu et al.* waren und schon *Yu et al.* einen Einfluss der Glucosekonzentration auf die Vergasung festgestellt hatte. Die Verläufe der von *Yu et al.* in Abb. 4.4 berechneten Gleichgewichtsausbeuten erschienen aufgrund ihrer starken Konzentrationsabhängigkeit zunächst erstaunlich, konnten aber durch eigene Gleichgewichtskalkulationen bestätigt werden.

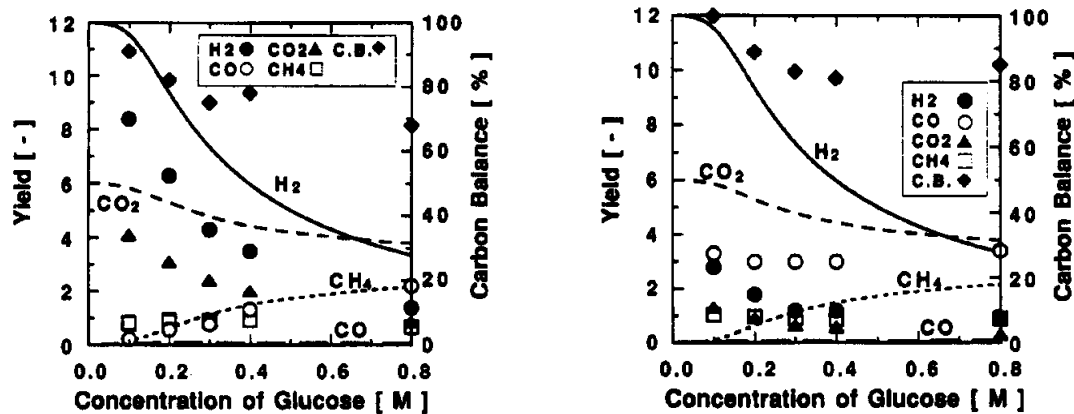


Abb. 4.4: Von *Yu et al.* gemessene (Symbole) und für das thermodynamische Gleichgewicht berechnete (Linien) Gasausbeuten A_{py} der Vergasung von Glucose in überkritischem Wasser bei 600 °C, 34 MPa und 34 s in Abhängigkeit von der Eduktkonzentration [Yu-1993]. C.B. (carbon balance) = hier: Maß für die Vergasungseffizienz als mol C im Gas pro mol C im Feed. Links für einen „gebrauchten“ Reaktor aus Inconel 625, rechts für einen neuen Reaktor aus Hastelloy C-276.

Schmieder et al. stellten ergänzend in Experimenten bei 30 MPa und 60 - 140 s Verweilzeit fest, dass mit einer höher konzentrierten 0,1 - 0,3 molaren Glucoselösung bei Temperaturen unter 550 °C noch deutliche Ruß- und Teerbildung auftritt [Sch-2000]. Experimente von *Antal et al.* zur Vergasung einer 0,1 molaren wässrigen Glucoselösung bei 34,5 MPa und 30 s Verweilzeit ergaben, dass bei 600 °C hingegen Glucose vollständig zu gasförmigen Produkten umgesetzt wird [Ant-1994]. Die gemessene Gaszusammensetzung hing stark von der eingesetzten Glucosekonzentration sowie dem Reaktorwandmaterial ab und entsprach nicht der nach thermodynamischen Gleichgewichtsberechnungen vorhergesagten Gaszusammensetzung [Ant-1994, Yu-1993].

Bei Versuchen von *Yu et al.* mit hochkonzentrierter, 0,8 molarer Glucoselösung trat bei sonst identischen Bedingungen nur unvollständige Vergasung ein (siehe Abb. 4.4): in dem flüssigen Reaktorausstrag fand sich insgesamt an organischem Kohlenstoff, kurz als TOC⁷ (Total Organic Carbon) bezeichnet, noch 14 - 17 % des Feedwertes, hauptsächlich von Essigsäure herrührend [Yu-1993]. Diese Abnahme der Vergasungseffizienz mit zunehmender Feedkonzentration spiegelt sich auch schon in den frühen Messungen von *Modell* wider [Mod-1985].

⁷ Der TOC-Wert ist eine in der Abwassertechnologie zur Charakterisierung der organischen Belastung eines Abwassers oft verwendete Größe und gibt die gesamte Menge an organischem Kohlenstoff in einer wässrigen Lösung in g L⁻¹ an [Pöp-1994].

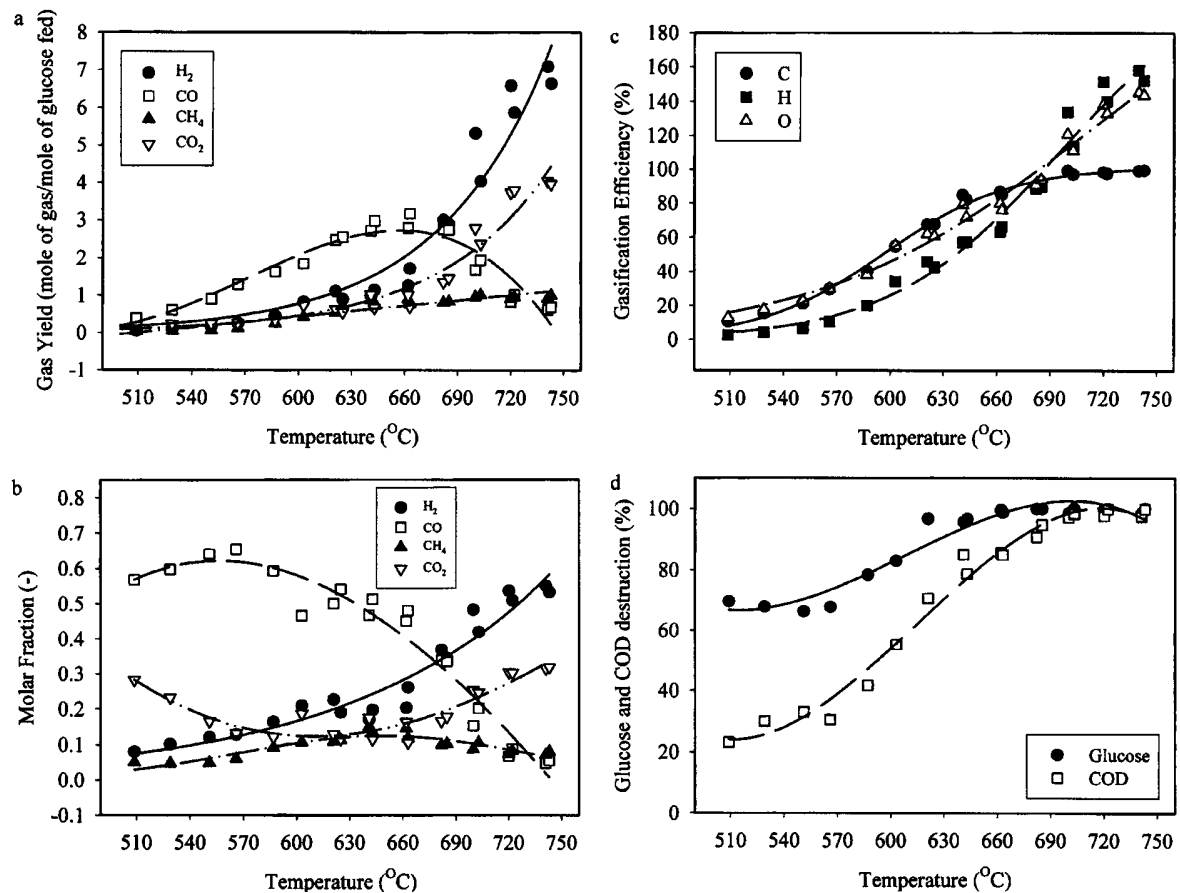


Abb. 4.5: Ausbeuten A_{py} (a), Gaszusammensetzung (b), C-Vergasungseffizienz (c) und Glucose- und CSB-Abbau (d) der hydrothermalen Zersetzung einer 0,6 molaren Glucoselösung bei 28 MPa und 30 s Verweilzeit in Abhängigkeit von der Temperatur [Lee-2002].

Während bei niedrigen Glucosekonzentrationen ab 600 °C vollständige Vergasung eintritt, findet sich mit zunehmender Eduktkonzentration wieder vermehrt Teerbildung. Über eine Temperaturerhöhung kann diese zurückgedrängt und vollständige Vergasung erreicht werden. So untersuchten *Lee et al.* Eine 0,6 molare Glucoselösung bei 480 - 750 °C, 28 MPa und 30 s [Lee-2002]. Der Temperatureinfluss auf Ausbeuten A_{py} (a), Gaszusammensetzung (b), C-Vergasungseffizienz (c) und Glucose- und CSB-Abbau (d) ist in Abb. 4.5 dargestellt. Der CSB-Wert (Chemischer Sauerstoffbedarf) ist ähnlich dem TOC-Wert eine Kenngröße für die Menge an oxidierbaren Substanzen in einer Lösung und ist in diesem Zusammenhang ein Maß für organische Substanzen (nicht umgesetztes Edukt und Abbauprodukte) in der wässrigen Phase [Pöp-1994]. Die Ausbeuten an H_2 , CO_2 und CH_4 nehmen stetig mit der Temperatur zu, die von CO nimmt zunächst bis 660 °C zu, um dann bei höheren Temperaturen wieder

abzufallen. Gaszusammensetzung (b) und Ausbeutedarstellung (a) unterscheiden sich bei niedrigen Temperaturen in ihren Trends, da bis 660 °C nur unvollständiger Glucoseumsatz vorliegt.

Einfluss des Reaktormaterials

Die gemessene Gaszusammensetzung und Vergasungseffizienz hing in Experimenten von *Antal et al.* und *Yu et al.* stark von dem Reaktorwandmaterial sowie dem Zustand bzw. der „Behandlungsvorgeschichte“ der Reaktorwand (neuer oder schon in anderen Versuchen betriebener, „korrodierter“ Reaktor) ab [Ant-1994, Yu-1993]. In Abb. 4.4 sind Vergasungsexperimente von *Yu et al.* in Reaktoren aus „korrodiertem“ Inconel 625 und neuem Hastelloy C-276 gegenübergestellt. Für den korrodierten Inconel-Reaktor ergaben sich deutlich höhere CO₂- und H₂-Ausbeuten und deutlich niedrigere CO-Ausbeuten. Im Hastelloy-Reaktor hingegen ist die Vergasungseffizienz um ca. 10 % besser. *Yu et al.* folgerten, dass die Reaktorwand katalytischen Einfluss zeigt: neues Hastelloy beschleunigt die Vergasungsreaktionen allgemein und „korrodiertes“ Inconel die Konvertierungsreaktion. *Holgate et al.* untersuchten für Inconel den Einfluss der Wandoberfläche auf die Konvertierungsreaktion und kamen zu dem Schluss, dass es sich tatsächlich nicht um einen beschleunigenden, sondern inhibierenden Effekt handelt. Eine „korrodierte“ Reaktorwand inhibiert die Konvertierungsreaktion weniger als eine neue [Hol-1995a, Hol-1994]. Unklar ist das Verhalten von Hastelloy: Versuche in einem „korrodierten“ Hastelloy-Reaktor ergaben für Glucose eine ähnliche Vergasungseffizienz und Gaszusammensetzung wie der „korrodierte“ Inconel-Reaktor. Für Essigsäure als Edukt ergaben sich allerdings deutliche Unterschiede [Yu-1993].

Einfluss des Drucks

Druckvariationen von 25 auf 40 MPa beeinflussten in Experimenten von *Kabyemela et al.* (300 und 350 °C, 0,007 molare Glucoselösung und 0,1 - 2 s) die Reaktionsgeschwindigkeit des Glucoseabbaus bei unterkritischen Temperaturen nicht [Kab-1997a]. Bei überkritischer Temperatur 400 °C (0,007 molare Glucoselösung und 0,02 - 0,16 s) wurde hingegen mit von 30 auf 40 MPa zunehmendem Druck eine Verlangsamung des Glucoseabbaus beobachtet.

In Ermangelung an Druckvariationen bei zusatzfreien Vergasungsexperimenten werden im Vorgriff auf nachfolgende Darstellungen noch die folgenden Versuche mit Zusätzen gegenübergestellt. Von 25 auf 45 MPa zunehmender Druck führte bei Versuchen von *Schmieder et al.* (600 °C, 0,2 molare Glucoselösung, 1,8 mmol L⁻¹ KOH und 30 s) zu auf Kosten von H₂ von 3 auf 8 % (L L⁻¹) anwachsenden CH₄-Volumenanteilen [Sch-2000]. In Anwesenheit von Koks (siehe unten, Bedingungen: 600 °C, 1,2 molare Glucoselösung und ca. 15 s) stieg bei Druckerhöhung von 26 auf 35 MPa der CO₂- und H₂-Gehalt von 19 auf 25 % (L L⁻¹) bzw. 24 auf 28 % (L L⁻¹) auf Kosten von CO [Xu-1996]. Diese unterschiedlichen Beobachtungen lassen sich über das Boudouardgleichgewicht erklären: mit Koks stellt sich das Boudouardgleichgewicht (4.4) ein und Druckerhöhung bewirkt im Sinne von Le Chatelier eine Verlagerung zu CO₂. Ohne Koks hingegen ist bei vollständiger Vergasung das Boudouardgleichgewicht nicht mehr relevant: es ist kein Koks anwesend, damit kann sich auch CO nicht über Reaktion mit Koks ins Gleichgewicht mit CO₂ setzen und der erhöhte Druck verschiebt das Methanisierungsgleichgewicht (4.2) in Richtung Methan.

Gleichgewichtseinstellung

Von der Vergasung bei Atmosphärendruck ist bekannt, dass die Konvertierungsreaktion relativ langsam ist und die Gleichgewichtskonstante mit zunehmender Temperatur abnimmt bzw. sich das Gleichgewicht zu Wasser und Kohlenmonoxid hin verlagert. Anders bei einer Reaktionsführung in überkritischem Wasser: hier liegt Wasser im Überschuss bzw. hoher Konzentration vor und bewirkt trotz der Abnahme der Gleichgewichtskonstanten auch bei hohen Temperaturen von 600 °C noch hohe Anteile von CO₂ und H₂ und niedrige Anteile von CO im Gleichgewicht. In Kapitel 4.4.2 wird hierauf genauer eingegangen.

Ein Vergleich der gemessenen Gaszusammensetzung mit Gleichgewichtsberechnungen ergab für die zuvor geschilderten Vergasungsexperimente bei hohen Eduktkonzentrationen > 0,01 mol L⁻¹ viel zu hohe CO Ausbeuten, für alle anderen Gase zu niedrige. Erst bei 700 °C ergab sich auch bei hohen Eduktkonzentrationen eine gute Übereinstimmung. Nach Gleichgewichtsberechnungen von *Lee et al.* sollten die Molanteile an CO und H₂ stetig mit der Temperatur für CO auf 0,3 % (mol mol⁻¹) und für H₂ auf 59 % (mol mol⁻¹) bei 740 °C und 28 MPa zunehmen [Lee-2002]. Tatsächlich erfuhr in den Messungen von *Lee et al.* der Mol-

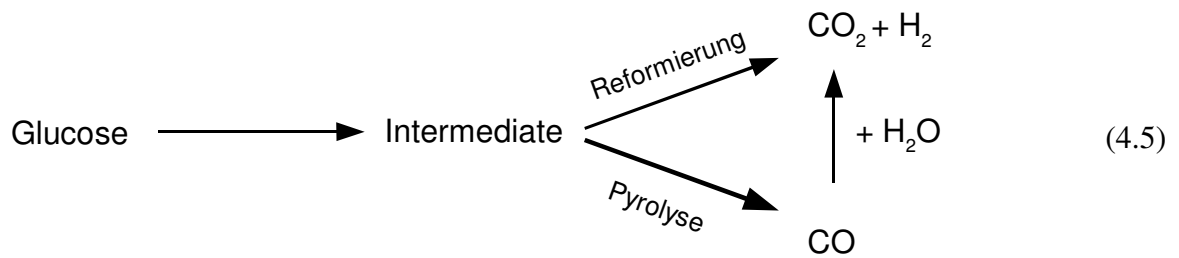
anteil CO erst einen kurzen Anstieg, dann einen steilen Abfall (Abb. 4.5 (b)) bei insgesamt viel zu hohen Werten für den Molanteil. Diese Abweichung könnte entweder durch das nicht-ideale Verhalten des überkritischen Wassers (siehe oben) zustande kommen oder aber - wahrscheinlicher - darin begründet sein, dass bei Temperaturen unter 700 °C noch kein vollständiges Gleichgewicht erreicht ist. Wie in Kapitel 4.4.2 dargelegt, zeigen an realen Gasmischungen aus CO, H₂O, CO₂ und H₂ bei hohem Druck und Temperatur gemessene Gleichgewichtskonstanten K_a tatsächlich eine leichte Verschiebung des Gleichgewichts in Richtung von CO und H₂O; dieser Effekt reicht jedoch nicht aus, die obige Abweichung zu erklären. Auf eine unvollständige Gleichgewichtseinstellung bei niedrigen Temperaturen deutet auch das gemessene Temperaturprofil der in verschiedene Zonen eingeteilten Ofenheizung hin, welches den Ablauf einer exothermen Reaktion wie etwa der Konvertierungsreaktion (4.1) in den hinteren Rohrabschnitten anzeigt.

Einfluss der Verweilzeit

Bei unterkritischen und niedrigen überkritischen Temperaturen findet mit zunehmender Verweilzeit ein Abbau von höhermolekularen zu niedermolekularen Substanzen statt [Kab-1999]. Bei hohen Temperaturen im überkritischen Bereich tritt nur noch eine Änderungen der Gaszusammensetzung auf. Eine Variation der Verweilzeit von 10 - 40 s bei 700 °C und 28 MPa ergab nach *Lee et al.* lediglich bei der kürzesten Verweilzeit von 10 s leicht höhere CO-Ausbeuten und leicht niedrigere H₂-Ausbeuten, bei längeren Reaktionszeiten blieben die gebildeten Produktmengen konstant [Lee-2002]. Bei 600 °C und 28 MPa allerdings zeichnete sich zwischen 15 - 50 s mit der Reaktionszeit ein Zunahme der H₂-Ausbeute auf Kosten der CO-Ausbeute ab. Dies untermauert die obige Vermutung, dass bei Temperaturen unter 700 °C nach 30 s Reaktionszeit noch kein vollständiges Gleichgewicht eingestellt ist und über die Konvertierungsreaktion noch H₂ auf- und CO abgebaut wird. Festzuhalten ist somit ein geringer Verweilzeiteinfluss bei moderaten Zeitänderungen. Erst die Betrachtung eines großen Zeitfensters zeigt, ob die Vergasungsreaktionen sich schon im Gleichgewicht befinden oder noch eine Veränderung der Gaszusammensetzung stattfindet.

Reaktionsnetzwerk der Vergasung

Als allgemeine Modellvorstellung der Vergasung in überkritischem Wasser wurde von *Lee et al.* vorgeschlagen, dass Glucose zunächst zu wasserlöslichen Intermediaten umgesetzt wird, die dann parallel via Reformierung zu CO_2 und H_2 sowie über Pyrolyse zu CO reagieren, wobei der Reaktionsweg der Pyrolyse bevorzugt wird [Lee-2002]. Das gebildete CO wiederum reagiert dann über die Konvertierungsreaktion (4.1) zu CO_2 und H_2 .



Koks als Katalysator

Auch wenn Koks als Vergasungsprodukt selbst unerwünscht ist und zu Reaktorverstopfung führen kann, so verbessert die Zugabe von Koks als Katalysator die Vergasungseffizienz und auf Kosten von CO die Ausbeute an H_2 . Koks ist in überkritischem Wasser relativ stabil und Vergasungsexperimente in einem Koks festbettreaktor zeigten unter diesen Bedingungen einen katalytischen Einfluss auf das Cracken von gebildetem Teer [Ant-2000, Xu-1996]. *Xu et al.* erreichten bei 600°C und 34,5 MPa nahezu vollständige (C-Vergasungseffizienz 98 %) Vergasung einer 1 molaren Glucoselösung mit Aktivkohle oder Holzkohle als Katalysator [Xu-1996]. Die Verweilzeit ist nicht angegeben, wird aber aus vorhandenen Angaben auf 15 s abgeschätzt. In einem vergleichbaren Versuch ohne Kokszusatz wurde bei leicht längerer Verweilzeit von 30 s nur eine C-Vergasungseffizienz von 80 % und ein wesentlich CO -reicheres und H_2 -ärmeres Gas erreicht.

Zusammenfassung Glucosevergasung

Die Gaszusammensetzung und -menge der Glucosevergasung in überkritischem Wasser hängt ab von:

- **Reaktionstemperatur**
Höhere Temperaturen führen zu einer zunehmenden Vergasungseffizienz und verändern die Gaszusammensetzung hin zu höheren H₂-Gehalten.
- **Feedkonzentration**
Eine zunehmende Feedkonzentration verschlechtert die Vergasungseffizienz und führt zu Teerbildung, kann aber über Temperaturerhöhung oder Zugabe von Koks-katalysator wieder ausgeglichen werden.
- **Wandmaterial**
Ein deutlicher Einfluss des Reaktorwandmaterials auf die Vergasungseffizienz und Gaszusammensetzung wurde für Inconel 625 und Hastelloy C-276 festgestellt, wobei zudem das Betriebsalter des Reaktors eine große Rolle spielt.
- **Reaktionsdruck**
Zunehmender Druck führt je nach Reaktionsbedingungen zu auf Kosten von H₂ zunehmenden CH₄-Volumenanteilen oder auf Kosten von CO zu größeren CO₂- und H₂-Anteilen.
- **Verweilzeit (großes Zeitfenster)**
Mit zunehmender Verweilzeit bewegt sich die Gaszusammensetzung in Richtung der Gleichgewichtswerte.

4.1.2 Zugabe von Säuren, Laugen und Salzen

Bei Zusatz von Schwefelsäure oder Natronlauge ändern sich Glucoseumsatz und Produkt- ausbeuten. Bei Experimenten⁸ von *Simkovic et al.* bei 250 und 275 °C, 34,5 MPa und Ver- weilzeiten von 35 - 40 s ergab sich folgendes Bild [Sim-1987]: ohne Säure- oder Basenzugabe epimerisierte Glucose zu Mannose sowie wenig Fructose und dehydratisierte zu 5-HMF und wenig Furfural. Säurezugabe erhöhte den Glucoseumsatz, erhöhte bei 250 °C die 5-HMF-

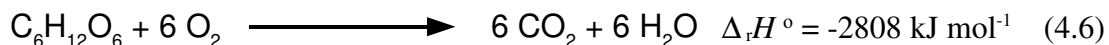
⁸ Die Autoren machen keine Angabe zur eingesetzten Glucosekonzentration.

Ausbeute und senkte sie bei 275 °C. Basenzugabe erhöhte ebenfalls den Glucoseumsatz, verringerte die Ausbeute an Furanderivaten und bildete Milchsäure via β -Eliminierung, Benzilsäure-Umlagerung und Retro-Aldolreaktion als Hauptprodukt.

Da Biomasse auch Kaliumsalze enthält, wurde von *Kruse* und Mitarbeitern die Vergasung von Glucose und anderen Modellsubstanzen bei 400 - 600 °C und 20 - 45 MPa unter Zusatz von KOH und K₂CO₃ untersucht [Kru-1999, Sch-2000, Sin-2003]. Es konnte eine Verbesserung der Vergasungseffizienz im Sinne von vermehrter Gasbildung und verringerter Teer- und Koksbildung beobachtet werden. Des Weiteren wurde ein katalytischer Einfluss dieser Salze auf die Gaszusammensetzung festgestellt: die Volumenanteile an H₂, CO₂ und CH₄ nahmen deutlich zu, die von CO entsprechend ab. Erklärt wurde dies über die Bildung eines Kaliumformiat-Intermediats, welches die Konvertierungsreaktion (4.1) begünstigt. Als typisches Produktgas ergab sich bei der Vergasung einer 0,2 molaren Glucoselösung mit 1,8 mmol L⁻¹ KOH bei 600 °C, 25 MPa und Verweilzeiten von 30 - 120 s ein Gas mit 60 % (L L⁻¹) H₂, 32 % (L L⁻¹) CO₂ und 3 % (L L⁻¹) Methan, geringen Mengen (jeweils < 1 % (L L⁻¹)) von CO, C₂H₄ und Spuren anderer C₂- C₄-Kohlenwasserstoffe. Als flüssige Reaktionsprodukte des Glucoseabbaus wurden Furfural, Methylfurfural, 5-HMF, Phenolderivate, Essigsäure, Ameisensäure, Lävulinsäure und Acetaldehyd gefunden. Eine Erhöhung des Drucks begünstigte die Bildung von CH₄ auf Kosten des H₂-Gasanteils, wohingegen eine Erhöhung der Glucosekonzentration auf 0,6 mol L⁻¹ zu vermehrter Teer- und Koksbildung und einer drastischen Abnahme der gebildeten Gasmenge führte. Insgesamt wurde festgestellt, dass der Reaktionsweg und die Reaktionsprodukte des Abbaus von Biomasse in überkritischem Wasser neben der Reaktionstemperatur und dem Druck auch stark von einem eventuell zugesetzten Katalysator wie Kaliumsalzen bzw. der Zusammensetzung der eingesetzten Biomasse bezüglich anorganischer Salze abhängen.

4.2 Oxidative Zersetzung von Glucose

Ist im Folgenden von stöchiometrischem Sauerstoffzusatz die Rede, so bezieht sich dies stets auf die Totaloxidation zu CO₂ und H₂O nach Gl. (4.6).



4.2.1 In neutraler Lösung ohne Salzzugabe

Bei **unterkritischen Temperaturen** finden sich in der Literatur meist nassoxidative Untersuchungen bei unterkritischen Drücken, in denen die Oxidationsreaktion in der flüssigen Wasserphase durch den Stofftransport von molekularem Sauerstoff aus der Gasphase in die flüssige Phase überlagert ist. Andere Experimente gehen von H₂O₂ als Oxidationsmittel aus. Oft sind Angaben zu den Reaktionsbedingungen unvollständig und es wird nicht die Bildung von Produkten sondern nur der Abbau von Glucose oder des CSB-Wertes zeitlich verfolgt [Plo-1970, Ska-1981]. Insgesamt erscheinen die Kenntnisse im unterkritischen Temperaturbereich sehr lückenhaft.

Olson konnte bei Temperaturen von 110 - 140 °C in nassoxidativen Zersetzungsexperimenten an Glucose neben dem Hauptprodukt Essigsäure nichtflüchtige Reaktionsprodukte wie Gluconsäure, Arabinose und Arabinonsäure identifizieren [Ols-1967]. *Quitain et al.* untersuchten die hydrothermale Zersetzung von Glucose, cellulosehaltigen Abfällen und Klärschlamm bei 350 °C und 16,5 MPa mit und ohne H₂O₂ [Qui-2002]. Als Reaktionsprodukte wurden Carbonsäuren wie Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Bernsteinsäure und Milchsäure gefunden, wobei in Anwesenheit von H₂O₂ die Menge an gebildeten organischen Säuren stark zunahm.

Bei Versuchen von *Calvo* und *Vallejo* zur Glucoseoxidation mit stöchiometrischen Mengen Sauerstoff **in überkritischem Wasser** bei 400 °C, 26,6 MPa, 0,05 mol L⁻¹ Glucoselösung und einer Verweilzeiten von 43 s wurden als flüssige Reaktionsprodukte Essigsäure mit einer auf den Kohlenstoff der eingesetzten Glucose bezogenen Ausbeute von 2 % (mol mol⁻¹) und

andere unbekannte organische Substanzen mit 1 % (mol mol^{-1}) gefunden [Cal-2002]. Die restlichen 97 % (mol mol^{-1}) des eingesetzten Kohlenstoffs fanden sich in gasförmigen Produkten wieder. Andere Reaktionsprodukte als Milch-, Glykol-, Essig- und Ameisensäure wurden nicht identifiziert, da der Fokus der Untersuchungen auf der Bildung organischer Säuren lag. Eine Variation der Sauerstoffmenge von 0 - 100% des stöchiometrischen Bedarfs erhöhte zunächst die Ausbeuten an Essigsäure und Glykolsäure, senkte sie dann aber wieder mit zunehmender Sauerstoffmenge. Ohne Sauerstoffzusatz fanden sich auch Ameisensäure und Milchsäure. Diese wurden aber rasch mit zunehmendem Sauerstoffzusatz abgebaut. Kritisch anzumerken ist allerdings, dass der verwendete einsträngige Versuchsaufbau mit nur einem Feedbehälter lediglich bedingte Aussagen zur Reaktionskinetik erlaubt. Eine vorgelegt Eduktlösung aus Glucose und H_2O_2 als Sauerstoffquelle wurde zunächst in einer Vorheizstrecke mit einer Verweilzeit von 23 s auf Reaktionstemperatur erhitzt und dann dem Reaktor zugeführt. Das heißt, es lag kein definierter Reaktionsstart bei konkreter Temperatur und Zeit vor, sondern das Durchlaufen einer Temperaturrampe. Weiterhin wurde zudem die eigentliche Verweilzeit im Reaktor bei Reaktionstemperatur mit 43 s recht niedrig gewählt. Die Eduktlösung verbrachte damit ein Drittel der gesamten Reaktionszeit in der Vorheizstrecke. Als schwerwiegendstes Problem ergibt sich jedoch, dass in der Vorheizstrecke eine Reaktion der Glucose mit zwei verschiedenen Oxidationsmitteln erfolgte: molekularem Sauerstoff, gebildet aus thermischer H_2O_2 -Zersetzung, aber auch direkt H_2O_2 .

Neben den in Kapitel 4.1 geschilderten hydrothermalen Versuchen, untersuchten *Holgate et al.* bei gleichen Reaktionsbedingungen (425 - 600 °C, 24,6 MPa, 0,008 - 0,014 molare Eduktlösung an Glucose und Verweilzeiten von 6 - 13 s) auch den Abbau von Glucose in überkritischem Wasser mit stöchiometrischen Mengen Sauerstoff [Hol-1995a]. Als Grundproblem stellte sich hierbei dar, dass den Oxidationsreaktionen auch schnelle hydrothermale Abbaureaktionen überlagert sind; es findet nicht nur eine Oxidation der Glucose sondern auch derer hydrothermalen Abbauprodukte statt. Gegenüber der hydrothermalen Zersetzung waren die Konzentrationen an flüssigen Reaktionsprodukten im Reaktorausstrag stark reduziert. Wie Abb. 4.6 zu entnehmen ist, wurden entsprechend mehr gasförmige Produkte, hauptsächlich CO_2 und CO , gebildet.

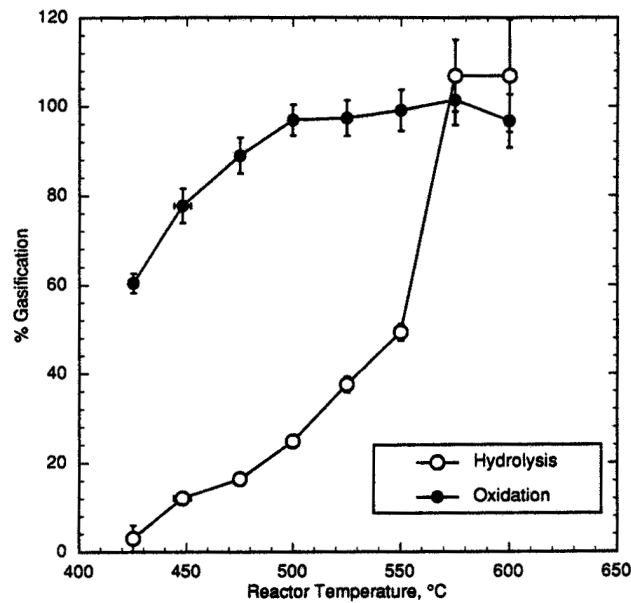


Abb. 4.6: Anteil an Kohlenstoff in gasförmigen Produkten zu Kohlenstoff im Edukt Glucose in % bei 425 - 600 °C, 24,6 MPa und 6 s Verweilzeit mit und ohne Sauerstoffzugabe [Hol-1995a]. Die Oxidation erfolgte mit stöchiometrischen Mengen an Sauerstoff.

HPLC-Analysen ergaben an flüssigen Reaktionsprodukten bei 500 °C nur noch Essigsäure, Acrylsäure und eine Substanz mit dem Retentionsverhalten von Acetonylaceton. Wie schon bei den hydrothermalen Experimenten wurden bei 575 °C und 600 °C keine flüssigen Reaktionsprodukte mehr gefunden, das Produktgas bestand überwiegend aus CO₂ (90 % (L L⁻¹)) mit Beimischungen von H₂ (7 % (L L⁻¹)) und Methan (3 % (L L⁻¹)). Die Ausbeuten der wichtigsten Reaktionsprodukte sind in Abb. 4.7 über die Temperatur dargestellt.

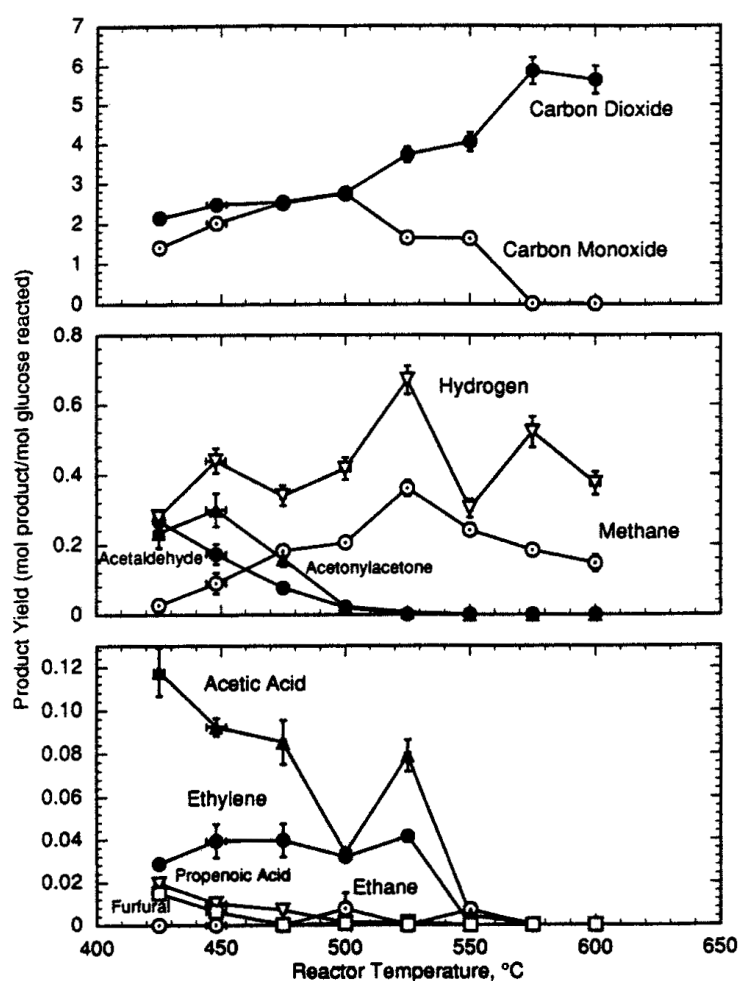


Abb. 4.7: Ausbeuten A_{py} an H_2 , CO_2 , CO , Methan, Essigsäure und Acetaldehyd bei 425 - 600 °C, 24,6 MPa und 6 s in Anwesenheit von stöchiometrischen Mengen Sauerstoff [Hol-1995a].

Shishido et al. führten Experimente zur Oxidation von Glucose in überkritischem Wasser bei 400 - 470 °C, 25,5 MPa und Verweilzeiten < 30 s durch⁹ [Shi-2001]. Eine Variation des Sauerstoffzusatzes zwischen 50 und 250 % der zur Totaloxidation benötigten stöchiometrischen Menge ergab nur einen geringen Einfluss der Sauerstoffkonzentration auf die Ausbeuten an den gasförmigen Produkten CO , CO_2 , H_2 und CH_4 . Eine Verweilzeitvariation ergab für kurze Verweilzeiten einen Anstieg der Menge an gebildeten gasförmigen Produkten mit der Verweilzeit, der bei > 5 s abflachte und schließlich ein Plateau erreichte. Die Kinetik

⁹ Die vorgestellten Ergebnisse von *Shishido et al.* beziehen sich ausschließlich auf Aussagen des englischsprachigen Abstracts und sind insofern mit Vorsicht zu betrachten. Das genaue experimentelle Vorgehen ist unbekannt, da die eigentliche Veröffentlichung in japanischer Sprache verfasst ist. Aus Mangel an ähnlichen Veröffentlichungen in englischer oder deutscher Sprache werden die Ergebnisse hier trotzdem vorgestellt.

des Glucoseabbaus für Verweilzeiten ≤ 5 s konnte gut durch eine Reaktion erster Ordnung bezüglich der Glucose dargestellt werden. Als Widerspruch zu dieser Annahme eines geringen Konzentrationseinflusses ergaben sich allerdings für Experimente mit unterschiedlichem Sauerstoffgehalt unterschiedliche präexponentielle Faktoren, was doch auf einen Einfluss der Sauerstoffkonzentration hindeutet.

4.2.2 Zugabe von Säuren, Laugen und Salzen

In Anwesenheit von Salzen sind bisher keine Untersuchungen bezüglich eines oxidativen Abbaus von Glucose in unter- oder überkritischem Wasser bekannt. Zusatz von Essigsäure ergab bei 200 - 230 °C, 1,5 - 2,8 MPa Gesamtdruck, 2,3 MPa Sauerstoffpartialdruck, $c_0(\text{Glucose}) = 0,08 \text{ mol L}^{-1}$ und $c_0(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,03 \text{ mol L}^{-1}$ nur einen leichten Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit des nassoxidativen Abbaus von Glucose [Ska-1981].

Basenzugabe in Form von NaOH erniedrigte bei 400 °C, 27,6 MPa und 13 s Verweilzeit ($c_0(\text{Glucose}) = 0,05 \text{ mol L}^{-1}$, $c_0(\text{NaOH}) = 0,13 \text{ mol L}^{-1}$ und H_2O_2 -Zugabe entsprechend 25 % des stöchiometrischen Sauerstoffbedarfs) nach *Calvo* und *Vallejo* die C-Vergasungseffizienz von 98 auf 39 % und erhöhte die auf Kohlenstoff bezogenen Ausbeuten an Essig-, Ameisen-, und Glykolsäure entsprechend Tabelle 4.1 um den Faktor 4 - 10 [Cal-2002]. Allerdings leidet aufgrund verschiedener Verweilzeiten von 13 s und 43 s die Vergleichbarkeit der Messungen mit und ohne NaOH. Die gefundenen höheren Säureausbeuten und geringere Vergasungseffizienz könnten sich auch über die kürzere Verweilzeit erklären. Eine Temperaturerniedrigung auf 250 °C bei gleichzeitiger (durch konstanten Massenfluss bedingter) Verweilzeitverlängerung erniedrigte die C-Vergasungseffizienz und erhöhte im Gegenzug die Ausbeuten an Ameisen- und Glykolsäure.

Tabelle 4.1: Von *Calvo* und *Vallejo* in unter- und überkritischem Wasser bei 27,6 MPa mit unterstöchiometrischem Sauerstoffzusatz gemessene C-Vergasungseffizienz VE und auf Kohlenstoff bezogene Säureausbeuten A_c der Oxidation von Glucose mit und ohne Basenzusatz [Cal-2002].

$T /$ °C	$\tau /$ s	NaOH Zugabe	VE / % (mol mol ⁻¹)	$A_c(\text{Essigsäure}) /$ % (mol mol ⁻¹)	$A_c(\text{Ameisensäure}) /$ % (mol mol ⁻¹)	$A_c(\text{Glykolsäure}) /$ % (mol mol ⁻¹)
250	56	+	12	17	38	22
350	47	+	32	19	21	19
400	13	+	39	17	5	13
400	43	-	98	2	1	3

4.3 Reaktionen von Aminosäuren

Bisher durchgeführte Untersuchungen zu Aminosäuren in heißem Hochdruckwasser fanden hauptsächlich unter zwei Gesichtspunkten statt: zum einen der - vor allem von japanischen Wissenschaftlern nachgegangenen - Thematik der stofflichen Verwertung von Fischabfällen in heißem Hochdruckwasser und zum anderen der Thematik des Ursprungs des Lebens in hydrothermalen Systemen am Meeresgrund. Ein detaillierter Überblick über den Stand der Forschung bezüglich der hydrothermalen und oxidativen Abbaureaktionen von Aminosäuren findet sich in der Diplomarbeit von *Berg* [Ber-2005]. Die wichtigsten Erkenntnisse sind hier kurz wiedergegeben.

Hydrothormaler Abbau

Proteine werden in heißem Hochdruckwasser unter Spaltung der Peptidbindung in einzelne Aminosäuren zerlegt. Die Aminosäuren erfahren in Folgereaktionen weiteren Abbau zu anderen Aminosäuren, Aminen und organischen Säuren. So wurden Tintenfischabfälle bei 170 - 400 °C und 8 - 30 MPa umgesetzt. Als Reaktorausgang erhielt man neben den ebenfalls enthaltenen Fischölen und -fetten ein Gemisch aus Oligopeptiden, Aminosäuren, Aminen, organischen Säuren, Ammoniak und Kohlendioxid [Yos-2004]. Nur ein kleiner Teil der Proteinmasse wurde bei 200 °C, 16 MPa und 5 min zu Aminosäuren umgesetzt, der Rest reagierte zu niedermolekularen Abbauprodukten der Aminosäuren oder war noch nicht vollständig in die einzelnen Aminosäuren gespalten. *Herrmann* verwendete Rinderalbumin als Modellprotein und stellte fest, dass aus dem Protein hydrothermal gebildete Aminosäuren zu kürzerkettigen Aminosäuren, vor allem Alanin und Glycin, und den organischen Säuren Milch- und Glykolsäure abgebaut werden [Her-2004]. Der Abbau wurde durch die Anwesenheit anderer Aminosäuren beeinflusst: die Ausbeuten einzelner Aminosäuren hing von dem Gehalt an anderen Aminosäuren ab. Aufgrund der komplizierten Zusammenhänge beim hydrothermalen Abbau ganzer Proteine wurden von anderen Forschergruppen zur Vereinfachung die Reaktionen einzelner Aminosäuren als Modellschubstanz für proteinhaltige Biomasse betrachtet.

In Experimenten von *Sato et al.* bei 200 - 340 °C, 20 MPa und 5 - 400 s wurden an einer ganzen Reihe von Aminosäuren (Glycin, Alanin, Leucin, Phenylalanin, Serin und Asparagin-

säure) als typische Hauptreaktionen die Decarboxylierung und die Desaminierung beobachtet [Sat-2004a]. So fanden sich als Reaktionsprodukte von Alanin in heißem Hochdruckwasser Ethylamin, Ammoniak, Kohlen-, Milch- und Brenztraubensäure sowie in Spuren Acryl-, Propion-, Essig- und Ameisensäure. Bei der Reaktion von Glycin entstanden Methylamin, Ammoniak, Kohlen-, Glykol- und Ameisensäure.

Von dem Themenfokus „Entstehung des Lebens in der Tiefsee“ motivierte Untersuchungen zum Aufbau von Proteinen aus einzelnen Aminosäuren unter hydrothermalen Bedingungen weisen tatsächlich auf eine gewisse Bildung von Oligopeptiden hin. Erzielte Ausbeuten sind jedoch sehr gering. So setzten *Alargov et al.* eine 0,2 molare Glycin-Lösung Temperaturen von 250 - 400 °C und Drücken von 22,2 und 40 MPa aus [Ala-2002]. Dabei oligomerisierte nach 10 s Verweilzeit Glycin zu Di-, Tri- und Tetraglycin sowie Diketopiperazin, einem aus zwei Glycin-Einheiten gebildeten symmetrischen N-Heterozyklus in Form eines Sechsrings. Diketopiperazin stellte mit maximal 5 % (mol mol⁻¹) Ausbeute das Hauptprodukt. Diglycin wurde mit maximal 1,5 % (mol mol⁻¹) Ausbeute gebildet, die anderen Peptide entstanden nur in Spuren. Weiterhin war ein mengenmäßig über die Oligomerbildung hinausgehender Glycinabbau zu beobachten. Vermutlich wurden, wie oben beschrieben, niedermolekulare Abbauprodukte gebildet, welche mit der von *Alargov et al.* verwendeten Analytik nicht erfasst werden konnten. Der pH-Wert von dem Reaktor entnommenen Proben wuchs mit der Temperatur an, was auf die Bildung von Aminen oder Ammoniak hindeutet. Bei Druck-erhöhung setzte sich bei sonst identischen Bedingungen weniger Glycin um.

Bei Temperaturen über 400 °C erfolgt in zunehmendem Maße Vergasung der Aminosäuren. *Schmieder et al.* berichten für Glycinlösung¹⁰ bei 600 °C, 25 MPa und 60 - 120 s praktisch vollständige Vergasung zu CO₂, CO, H₂ und NH₃ [Sch-2000].

Oxidativer Abbau in heißem Hochdruckwasser

Zum oxidativen Abbau einzelner Proteine oder Aminosäuren in unter- und überkritischem Wasser scheinen bislang noch keine konkreten Kenntnisse vorzuliegen. Allerdings existieren einige Veröffentlichungen zur oxidativen Vernichtung von wässrigen stickstoffhaltigen Abfällen [Got-1999], Aminen [Sch-1999] oder Ammoniak [Coc-1996, Kri-2001] über einen

¹⁰ Die eingesetzte Glycinkonzentration wird von den Autoren nicht genannt.

SCWO-Prozess. Wie schon in Kapitel 3.2 erwähnt, werden die Stickstoffatome organischer Verbindungen unter SCWO-Bedingungen hauptsächlich zu N_2 abgebaut.

4.4 Reaktionen von Abbauprodukten

4.4.1 Wasserstoff

Wasserstoff stellt neben CO und CO₂ eines der Hauptprodukte der hydrothermalen Zersetzung organischer Substanzen bei überkritischen Temperaturen dar. Unter diesen Bedingungen ist Wasserstoff wie zu erwarten stabil [Hol-1993]. Ist zudem **Sauerstoff zugegen** wird der Wasserstoff zu Wasser oxidiert. In überkritischem Wasser verläuft diese Oxidation nach Angaben von *Brock* und *Savage* relativ langsam [Bro-1995]. Gemessene Umsätze bei stöchiometrischem und überstöchiometrischem Sauerstoffzusatz sind für 24,6 MPa in Tabelle 4.2 auszugsweise aufgeführt.

Tabelle 4.2: Von *Holgate* und *Tester* als Temperaturvariation und von *Brock* und *Savage* als Verweilzeitvariation in überkritischem Wasser gemessene Umsätze von H₂ bei 24,6 MPa [Bro-1995, Hol-1993]. Ein Edukteverhältnis von 0,5 mol O₂ zu 1 mol H₂ entspricht einer Sauerstoffzufuhr stöchiometrisch zur Totaloxidation. *U* = Umsatz.

<i>T</i> / °C	<i>τ</i> / s	<i>c</i> ₀ (H ₂) / mmol L ⁻¹	<i>c</i> ₀ (O ₂) <i>c</i> ₀ ⁻¹ (H ₂) / mol mol ⁻¹	<i>U</i> / % (mol mol ⁻¹)
500	6	1,3	0,9	8
520	8	1,3	0,6	15
550	5	1,2	0,9	47
600	5	1,0	0,8	98
550	4	3,1	0,5	31
550	6	3,1	0,5	69
550	7	3,1	0,5	83

4.4.2 Kohlenmonoxid

Über die Konvertierungsreaktion stellt sich **in unter- und überkritischem Wasser** ein Gleichgewicht zwischen CO und CO₂ ein, welches über die Gleichgewichtskonstante *K_a* nach Gl. (4.7) berechnet werden kann.

$$K_a = \frac{a(\text{CO}_2) \cdot a(\text{H}_2)}{a(\text{CO}) \cdot a(\text{H}_2\text{O})} \quad (4.7)$$

mit *a*(*i*) = Aktivität der Substanz *i*

Von *Hirth* und *Franck* bestimmte Werte der Gleichgewichtskonstanten bei 500 - 600 °C und 40 MPa in Tabelle 4.3 zeigen bei Temperatur- oder Druckerhöhung eine Gleichgewichtsverlagerung zu den Edukten CO und Wasser [Hir-1993]. Gemäß eigener Abschätzungen (vgl. Anhang B) sollte aufgrund der hohen Wasserkonzentration bei Reaktionen in unter- und überkritischem Wasser dennoch im Gleichgewicht überwiegend CO₂ und H₂ und nur wenig CO vorliegen.

Tabelle 4.3: Auf Aktivitäten bezogene Gleichgewichtskonstanten K_a der Konvertierungsreaktion bei 500 - 600 °C und 40 MPa in überkritischem Wasser von *Hirth* und *Franck* [Hir-1993]. Zum Vergleich sind Werte bei Standarddruck 0,1 MPa angegeben .

$T /$ °C	$p /$ MPa	K_a
500	40	2,75
600	40	0,69
500	0,1	4,91
600	0,1	2,55

Eine Produktzusammensetzung gemäß der Gleichgewichtskonstanten ergibt sich aber nur bei entsprechend langen Reaktionszeiten und kann als maximal erreichbare Grenzzusammensetzung betrachtet werden. Bei kürzeren Reaktionszeiten werden geringere Produktkonzentrationen erreicht. Die Konvertierungsreaktion verläuft bei Temperaturen nahe der kritischen Temperatur von Wasser relativ langsam. So wurden bei Untersuchungen von *Sato et al.* in überkritischem Wasser bei 380 °C, 27 MPa und $x_{0,\text{CO}} = 3 \%$ (mol mol⁻¹) nach 280 s Verweilzeit nur 4 % des Edukts CO umgesetzt [Sat-2004b]. Wie in Tabelle 4.4 zu sehen, wurden selbst bei Temperaturerhöhung auf 420 °C und sonst ähnlichen Bedingungen nur 11 % CO-Umsatz erreicht.

Tabelle 4.4: Von *Sato et al.* in überkritischem Wasser gemessene Umsätze von $x_{0,\text{CO}} = 3 \%$ (mol mol⁻¹) CO [Sat-2004b].

$T /$ °C	$p /$ MPa	$\tau /$ s	$U /$ % (mol mol ⁻¹)
380	27	280	3,8
380	27	410	6,0
400	25	130	3,6
400	25	290	6,5
420	25	130	5,9
420	25	290	11

Eine bei 400 °C durchgeführte Druckvariation von 25 - 30 MPa zeigte keinen Einfluss auf den CO-Umsatz. Bei 380 °C ergab sich allerdings mit zunehmendem Druck eine leicht beschleunigte Abbaureaktion.

In **Anwesenheit von Sauerstoff** tritt als Konkurrenzreaktion zur Konvertierungsreaktion die direkte Oxidation von CO zu CO₂ auf. Erstere sollte mit zunehmendem Wasseranteil, letztere mit zunehmender Temperatur überwiegen [Kru-1998]. Das resultierende Reaktionssystem einer Parallelreaktion wurde bei 420 - 560 °C, 24,6 MPa und Verweilzeiten von 5 - 11 s von *Holgate et al.* vermessen [Hol-1992]. Tabelle 4.5 zeigt einige ausgewählte Messpunkte. Auch die direkte Oxidation verläuft bei diesen Temperaturen offensichtlich relativ langsam: CO-Umsätze > 10 % werden erst ab 470 °C erhalten. Eine Aufschlüsselung der Gesamtreaktion in die Einzelbeiträge erfolgte über das gemessene molare Verhältnis von H₂ zu CO₂. In beiden Einzelreaktionen reagiert 1 mol CO zu 1 mol CO₂, wobei die Konvertierung genau soviel H₂ wie CO₂ bildet. Unter der Annahme, dass die direkte Oxidation von H₂ in Relation zur Bildung durch Konvertierung deutlich langsamer verläuft (siehe oben), entspricht die detektierte H₂-Menge der durch Konvertierung generierten CO₂-Menge. Der verbleibende Rest, also die Differenz zwischen detektierter CO₂-Menge und detektierter H₂-Menge, repräsentiert dann das durch direkte Oxidation generierte CO₂. Wie erwartet nimmt mit zunehmender Temperatur der Beitrag der direkten Oxidation zur Gesamtreaktion stark zu. Der relativ hohe Anteil der Konvertierungsreaktion bei Temperaturen < 480 °C mag an einem katalytischen Einfluß der Reaktorwand aus Inconel 625 liegen [Yu-1993].

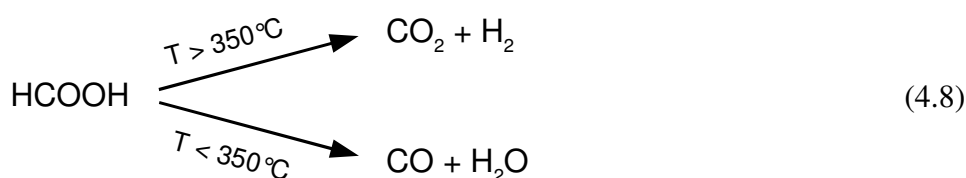
Tabelle 4.5: Von *Holgate et al.* in überkritischem Wasser gemessene Umsätze von CO bei 24,6 MPa [Hol-1992]. Als Maß für den Anteil der Konvertierungsreaktion an der Gesamtreaktion ist das molare Verhältnis von H₂ zu CO₂ angegeben. Ein Edukteverhältnis von 0,5 mol O₂ zu 1 mol CO entspricht einer Sauerstoffzufuhr stöchiometrisch zu einer Totaloxidation.

$T /$ °C	$\tau /$ s	$c_0(\text{CO}) /$ mmol L ⁻¹	$c_0(\text{O}_2) \ c_0^{-1}(\text{CO}) /$ mol mol ⁻¹	$U /$ % (mol mol ⁻¹)	$n(\text{H}_2) \ n^{-1}(\text{CO}_2) /$ % (mol mol ⁻¹)
420	9	2,4	0,5	4,0	30
445	8	3,0	0,7	5,0	20
469	7	1,8	0,5	11	19
484	6	1,7	0,5	15	10
500	6	1,4	0,5	18	5
446	7	2,7	0	1,0	≈ 100
498	6	1,7	0	1,1	≈ 100

Sowohl *Xu et al.* als auch *Holgate et al.* erwähnen bei ihren Vergasungsuntersuchungen von Glucose in überkritischem Wasser (siehe Kapitel 4.1) bei Temperaturen $\geq 575\text{ °C}$ das Auftreten eines „schnellen konvertierungsreaktionsähnlichen Reaktionswegs“ [Hol-1995a, Xu-1996], hier könnten Reaktionsprodukte der Vergasung eine Umsetzung von CO und Wasser zu CO₂ und H₂ katalysiert haben.

4.4.3 Ameisensäure

Bei niedrigen Temperaturen ($\leq 300\text{ °C}$) zersetzt sich Ameisensäure **in heißem Hochdruckwasser** bevorzugt zu CO und H₂O [Brö-1999, Kra-1998]. Daneben entstehen CO₂ und H₂. Mit zunehmender Temperatur verlagert sich die Reaktion zunehmend zu letzteren Produkten. So wurden bei 30 MPa und einer Verweilzeit von 2 min bei niedriger Temperatur (300 °C) 60 % (mol mol⁻¹) Selektivität bezüglich CO (und entsprechend 40 % (mol mol⁻¹) Selektivität bezüglich CO₂) gemessen¹¹ und bei 450 °C nur noch 20 % (mol mol⁻¹) Selektivität bezüglich CO. Lag der Umsatz bei 300 °C noch bei 12 %, so zersetzte sich Ameisensäure oberhalb von 400 °C nach 2 min mit 95 % fast vollständig. Bei 600 °C, 34,5 MPa und 34 s wurde 0,6 molare Ameisensäure in überkritischem Wasser vollständig zu einem Gas aus 49 % (L L⁻¹) H₂ und 48 % (L L⁻¹) CO₂ (Rest CO und CH₄) umgesetzt [Yu-1993].

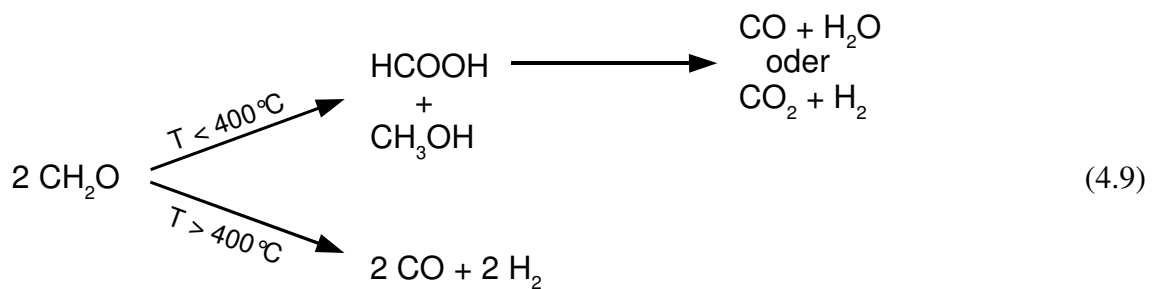


Die Reaktionswege des Ameisensäurezerfalls in unter- und überkritischem Wasser sind in Gl. (4.8) schematisch für eine Reaktion im Minutenbereich dargestellt. Zudem besteht zwischen den beiden Produkten CO und CO₂ das in Kapitel 4.4.2 diskutierte Konvertierungsgleichgewicht. Das Produkt CO₂ kann direkt aus dem Zerfall von Ameisensäure stammen oder erst aus der Umsetzung von Kohlenmonoxid mit Wasser entstehen. Untersuchungen **in Sauerstoffanwesenheit** sind für nah- und überkritische Bedingungen nicht bekannt.

¹¹ Die eingesetzte Eduktkonzentration wird von *Krammer* nicht genannt [Kra-1998].

4.4.4 Formaldehyd

Formaldehyd ist **in nah- und überkritischem Wasser** nicht stabil, es reagiert zu Methanol, CO und CO₂, sowie bei niedrigen Temperaturen $\leq 350\text{ °C}$ zu geringen Mengen Ameisensäure [Brö-1999]. Bei $< 350\text{ °C}$ wird als Hauptprodukt Methanol über eine Disproportionierungsreaktion gebildet. Die dabei als Koppelprodukt gebildete Ameisensäure zerfällt bereitwillig in CO und H₂ bzw. CO₂ und H₂O (siehe oben). Bei höheren Temperaturen nehmen die Ausbeuten an CO und CO₂ auf Kosten der Methanolausbeute zu, es tritt vermutlich bevorzugt die direkte Zersetzung des Formaldehyds zu CO und H₂ ein [Kra-1998]. Das Produkt CO₂ stammt überwiegend aus dem Zerfall von intermediär gebildeter Ameisensäure. Die Umsetzung von Kohlenmonoxid mit Wasser sollte nach Kapitel 4.4.2 nur einen geringen CO₂-Beitrag leisten. Bei 400 °C , 30 MPa und einer Verweilzeit von 2 min wurde Formaldehyd vollständig zu ca. 15 % (mol mol⁻¹) Methanol, 30 % (mol mol⁻¹) CO₂ und 45 % (mol mol⁻¹) CO zersetzt¹². Von Krammer gemessene Umsatz- und Selektivitätsverläufe in Abhängigkeit von der Temperatur sind in Abb. 4.8 und Abb. 4.9 aufgetragen. Der vorgeschlagene Reaktionsweg ist in Gl. (4.9) illustriert. Gebildetes Methanol ist nach Kapitel 4.4.5 bis 500 °C stabil und reagiert nicht weiter. Der Übersichtlichkeit halber nicht eingezeichnet: gebildetes CO kann noch via Konvertierungsreaktion mit Wasser zu CO₂ und H₂ reagieren.



¹² Die eingesetzte Formaldehydkonzentration wird nicht genannt.

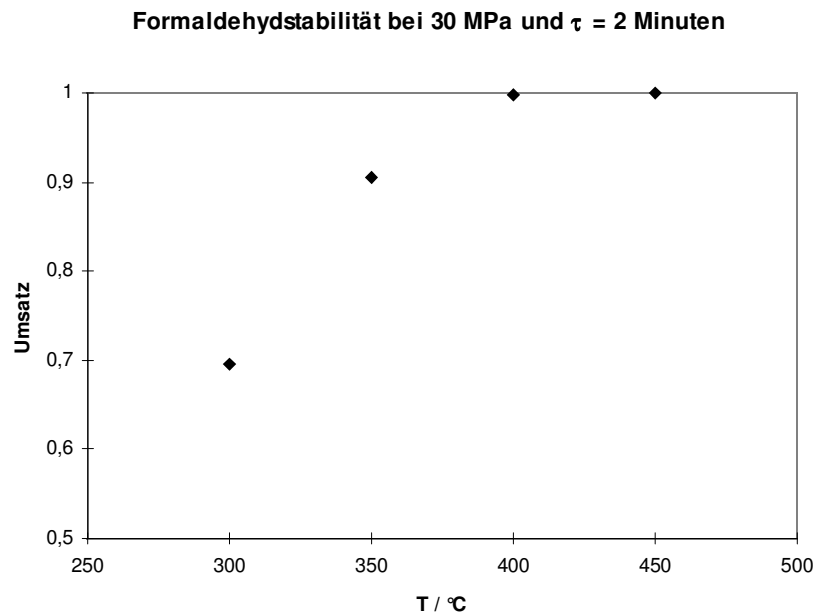


Abb. 4.8: Umsatz an Formaldehyd in heißem Hochdruckwasser bei 30 MPa und 2 min Verweilzeit in Abhängigkeit von der Temperatur [Kra-1998].

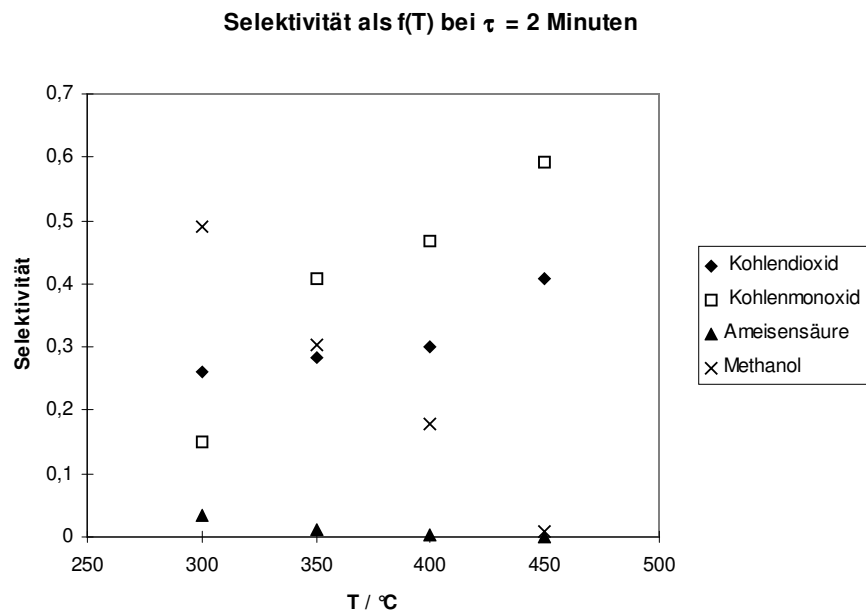


Abb. 4.9: Selektivitäten der Reaktionsprodukte von Formaldehyd in heißem Hochdruckwasser bei 30 MPa und 2 min Verweilzeit in Abhängigkeit von der Temperatur [Kra-1998].

Ist **Sauerstoff zugegen**, reagiert Formaldehyd schnell zu CO und CO₂. In Untersuchungen zur Methanol-Oxidation bei 440 - 500 °C, 24 MPa, 0,5 mol L⁻¹ Methanol und dem 0,85-fachen des stöchiometrischen Sauerstoffbedarfs für eine Totaloxidation wurde Formaldehyd als wichtiges Zwischenprodukt gefunden, das mit ungefähr gleicher Reaktionsgeschwindigkeit oxidativ abgebaut wird wie Methanol (siehe unten) [Ric-1996]. So war bei 450 °C nach 2,1 s bei 42 % Methanolumsatz eine Formaldehydausbeute von 12 % (mol mol⁻¹) festgestellt worden und nach 2,9 s bei 72 % Umsatz nur noch 6,5 % (mol mol⁻¹). In nur 0,8 s war die Formaldehydkonzentration auf die Hälfte abgebaut worden. Und das, obwohl weiterer Formaldehyd durch fortschreitenden Methanolumsatz nachgebildet worden sein sollte. Ein direkter Vergleich mit den hydrothermalen Experimenten von *Krammer* scheitert an den stark unterschiedlichen Verweilzeiten. Die Reaktion mit Sauerstoff sollte jedoch schneller verlaufen, da dann nach *Rice* und *Croiset* [Ric-2001] neben den hydrothermalen Reaktionen noch radikalische Reaktionen wie der Angriff von OH-Radikalen oder Sauerstoff ablaufen.

4.4.5 Methanol

Methanol erwies sich bei Messungen von *Krammer* im Temperaturbereich von 250 - 400 °C bei 25 MPa und einer Verweilzeit von 2 min **in heißem Hochdruckwasser** als stabil [Kra-1998]. *Ramayya et al.* kamen bei ihren Untersuchungen zur Dehydratisierung von Alkoholen zu ähnlichen Ergebnissen: Methanol (so wie auch Ethanol) erwies sich bei 34,5 MPa bis zu einer Temperatur von 500 °C als stabil¹³ [Ram-1987]. Dies konnte von *Tester* bestätigt werden: bei einer Reaktionstemperatur von 544 °C, einem Druck von 24,6 MPa, einer Methankonzentration von 4,5 mmol L⁻¹ (unter Reaktionsbedingungen) und einer Verweilzeit von 7 s wurden nur 2 % Methanol umgesetzt [Tes-1993]. Als Vergasungsprodukte werden von *Xu et al.* bei 600 °C und 34,5 MPa H₂, CO₂ und CH₄ genannt [Xu-1996].

Unter **oxidativen Bedingungen** entstand in überkritischem Wasser bei 425 °C und 30 MPa nach 3,6 s bei 39 %-igem Methanolumsatz und 65 %-igem Sauerstoffumsatz aus 2 % (mol mol⁻¹) bzw. 3,5 % (g g⁻¹) Methanol mit 2 % (mol mol⁻¹) O₂ (stöchiometrisch für die Partialoxidation zu CO) hauptsächlich CO (siehe Tabelle 4.6) [Krä-2001]. Als Nebenprodukte

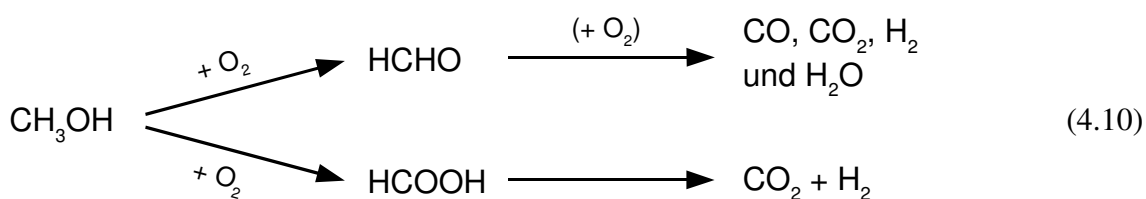
¹³ *Ramayya et al.* geben bezüglich Methanol keine konkrete Verweilzeit an. Vermutlich wurde hier eine ähnliche Verweilzeit wie bei den Untersuchungen zu Ethanol gewählt, die bei 500°C und 34,5 MPa bei 70 s lag.

wurden CO_2 , Formaldehyd, Ameisensäure und in Spuren 1,2-Ethandiol gefunden. Es wurde von *Krämer* vermutet, dass es sich bei den übrigen gasförmigen Reaktionsprodukten um Wasserstoff handelte. Die als qualitativer Nachweis angeführte Knallgasprobe stützt diese Vermutung, prinzipiell kann aber auch CO ähnlich explosionsfähige Gemische mit Luft bilden. Mit zunehmender Temperatur steigen Umsatz und CO_2 -Selektivität, die von CO, Formaldehyd und Ameisensäure sinken. Bei 475 °C stellen CO_2 mit $S = 34 \%$ (mol mol^{-1}) und CO mit $S = 24 \%$ (mol mol^{-1}) - neben Wasserstoff - die Hauptprodukte.

Tabelle 4.6: Methanolumsatz und Selektivitäten des oxidativen Abbaus von 2 % (mol mol^{-1}) Methanol in überkritischem Wasser bei 30 MPa und 2 % (mol mol^{-1}) O_2 in Abhängigkeit von Verweilzeit und Temperatur von *Krämer* [Krä-2001]. Angegebene Selektivitäten sind auf Methanol bezogen.

$T /$ °C	$\tau /$ s	$U (\text{MeOH}) /$ % (mol mol^{-1})	$S (\text{CO}) /$ % (mol mol^{-1})	$S (\text{CO}_2) /$ % (mol mol^{-1})	$S (\text{HCHO}) /$ % (mol mol^{-1})	$S (\text{HCOOH}) /$ % (mol mol^{-1})
425	3,6	39	37	14	11	11
450	2,9	63	32	22	6	6
475	2,5	76	24	34	3	3

In Einklang mit den Ergebnissen von *Brock et al.* wurde von *Krämer* der in Gl. (4.10) aufgezeigte Reaktionsweg postuliert [Bro-1996]. Das Zwischenprodukt Formaldehyd wird zu CO und CO_2 abgebaut, wobei gebildetes CO mit zunehmender Reaktionszeit über direkte Oxidation und Konvertierungsreaktion zu CO_2 abreagiert. Das parallel gebildete Zwischenprodukt Ameisensäure (siehe oben) zerfällt spontan zu CO_2 und H_2 .

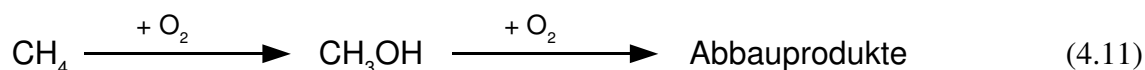


4.4.6 Methan

Methan gilt bis zu einer Temperatur von 450 °C **in überkritischem Wasser** als stabil [Brö-1999, Dix-1992, Lee-1996]. *Webley* und *Tester* stellten selbst bei 650 °C, 24,6 MPa und 15 s Verweilzeit noch keinen Methanumsatz fest, bei deutlich längeren Verweilzeiten von 60 - 120 min fanden *Hirth* und *Franck* bei 600 °C, 60 MPa und 9 % (mol mol^{-1}) Methan

allerdings 2,5 - 3,5 % Umsatz zu CO₂, H₂ und Ethen [Hir-1993, Web-1991].

In **Anwesenheit von Sauerstoff** reagiert Methan schon ab 425 °C zu Methanol, CO, und CO₂, sowie in geringen Mengen zu Formaldehyd und Ameisensäure [Krä-2001]. Vermutlich wird zunächst Methanol gebildet, welches dann vergleichsweise schnell zu den vorgenannten, bekannten Abbauprodukten (siehe Kapitel 4.4.5) weiterreagiert. Bei 450 °C, 30 MPa und 3 s Verweilzeit reagierten 2 % (mol mol⁻¹) CH₄ mit 2 % (mol mol⁻¹) O₂ (stöchiometrisch für die Partialoxidation zu Formaldehyd) unter 9 % CH₄- und 13 % O₂-Umsatz hauptsächlich zu CO und CO₂ [Brö-2001]. CO und CO₂ wurden mit Selektivitäten von 50 und 32 % (mol mol⁻¹), Methanol und Formaldehyd mit Selektivitäten von 7 und 11 % (mol mol⁻¹) gebildet. Eine Temperaturerhöhung führte zu höheren Umsätzen und zu höheren CO₂-Ausbeuten. Die Selektivitäten bezüglich CO, Methanol und Formaldehyd nahmen ab. Unterhalb von 425 °C fand kein signifikanter Umsatz an Methan statt. Eine Konzentrationserniedrigung der Edukte (unter Beibehalten des stöchiometrischen Verhältnisses) auf 0,1 % (mol mol⁻¹) verringerte bei 450 °C den Umsatz an CH₄ und O₂ drastisch auf jeweils unter 1 %. Schematisch erklärt sich das gefundene Produktspektrum nach Gleichung (4.11) [Brö-1999].

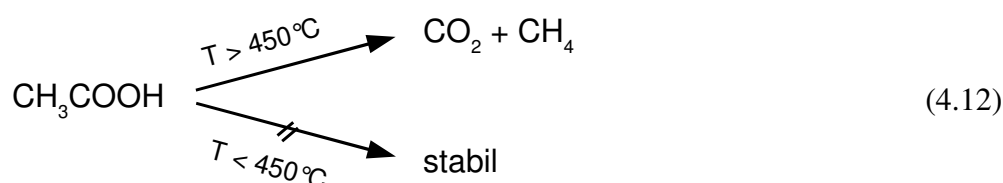


4.4.7 Essigsäure

Essigsäure stellt bekanntermaßen ein relativ stabiles Zwischenprodukt in der SCWO-Zersetzung von komplexeren organischen Verbindungen wie z. B. Glucose dar [Miz-2000, Sch-1999, Tes-1999]. Unter **hydrothermalen Bedingungen** ist Essigsäure bis 400 °C stabil, erst bei 450 °C (28 MPa und 2 min) konnte ein geringer Umsatz von 2 % festgestellt werden¹⁴ [Brö-1999, Kra-1998]. Bei 475 - 600 °C, 24,6 MPa und 8 s durchgeführte Versuche an einer 1 mmol L⁻¹ (unter Reaktionsbedingungen) Essigsäurelösung ergaben im Sinne einer Decarboxylierung ein Produktspektrum von hauptsächlich CO₂ und CH₄, wenig CO und Spuren von H₂ und Acrylsäure [Mey-1995]. So entstanden bei $T \geq 550$ °C jeweils > 47 % (L L⁻¹) CO₂

¹⁴ Es wird keine Angabe zur verwendeten Essigsäurekonzentration gemacht.

und CH_4 und $< 1 \text{ } (\text{L L}^{-1})$ CO . Der Umsatz stieg mit der Temperatur von 5 auf 35 % an. Experimente von *Yu et al.* demonstrierten bei 600 °C, 34,5 MPa und 30 s Verweilzeit eine abnehmende Vergasungseffizienz bei höheren Eduktkonzentrationen sowie einen starken Einfluss des Reaktormaterials [Yu-1993]. Eine 0,6 molare Essigsäurelösung wurde je nach Wandmaterial (Inconel 625, Hastelloy C-276, korrodiertes Hastelloy C-276) zu 10 - 53 % zu einem CO_2 - und CH_4 -reichen Gas umgesetzt. In Gl. (4.12) ist schematisch das Reaktionsverhalten von Essigsäure in überkritischem Wasser aufgezeigt. Die Angabe „stabil“ bezieht sich auf Verweilzeiten im Minutenbereich.



Untersuchungen zur Essigsäure**oxidation** mit Sauerstoff in überkritischem Wasser von *Meyer et al.* bei 525 °C, 24,6 MPa und Verweilzeiten von 5 bis 10 s ergaben bei 46 - 77 % Umsatz (siehe Tabelle 4.7) als gasförmige Hauptprodukte CO_2 und CO , in geringeren Mengen CH_4 und H_2 [Mey-1995]. Im flüssigen Reaktorausstrag wurde neben nicht umgesetzter Essigsäure in Spuren Acrylsäure gefunden. Bei 425 °C, 24,6 MPa und 8 s wurde Essigsäure nur zu $< 10 \text{ } \%$ umgesetzt und erst bei 475 °C ergab sich ein signifikanter Umsatz von 13 % (bei sonst gleichen Reaktionsbedingungen). Praktisch vollständiger Umsatz von 98 % trat erst bei 550 °C auf. Die Kohlenstoffbilanzen schlossen bei Temperaturen $< 525 \text{ } ^\circ\text{C}$ ausgesprochen schlecht, da nicht alle Reaktionsprodukte identifiziert werden konnten.

Tabelle 4.7: Umsatz und Gaszusammensetzung der Essigsäureoxidation bei 525 °C und 24,6 MPa in Abhängigkeit von der Verweilzeit von *Meyer et al.* [Mey-1995]. Der unverbrauchte Sauerstoff wurde aus den Gasanteilen herausgerechnet: Abgasanteile sind auf 100 % (L L^{-1}) normiert. Als Edukt wurde 2 mmol L^{-1} (Angabe unter Reaktionsbedingungen, entspricht unter Standardbedingungen einer 0,024 molaren Eduktlösung) Essigsäure mit 4 mmol L^{-1} Sauerstoff stöchiometrisch zu einer Totaloxidation eingesetzt. Kohlenstoffbilanzen schlossen mit 95 - 99 %, umgesetzte Essigsäure reagierte somit praktisch vollständig zu den angegebenen Gasen.

$\tau /$ s	U / % (mol mol^{-1})	H_2 % (L L^{-1})	CO % (L L^{-1})	CO_2 % (L L^{-1})	CH_4 % (L L^{-1})
5	46	3	24	59	13
8	68	2	17	69	12
10	77	2	15	71	12

4.4.8 Milchsäure

Mok und *Antal* untersuchten den Temperatureinfluss auf den **hydrothermalen Abbau** einer 0,1 molaren Milchsäurelösung bei 350 - 400 °C, 34 MPa und 30 s Verweilzeit [Mok-1989]. Ein von *Mok* und *Antal* formuliertes Reaktionsnetzwerk ist in Abb. 4.10 aufgezeigt.

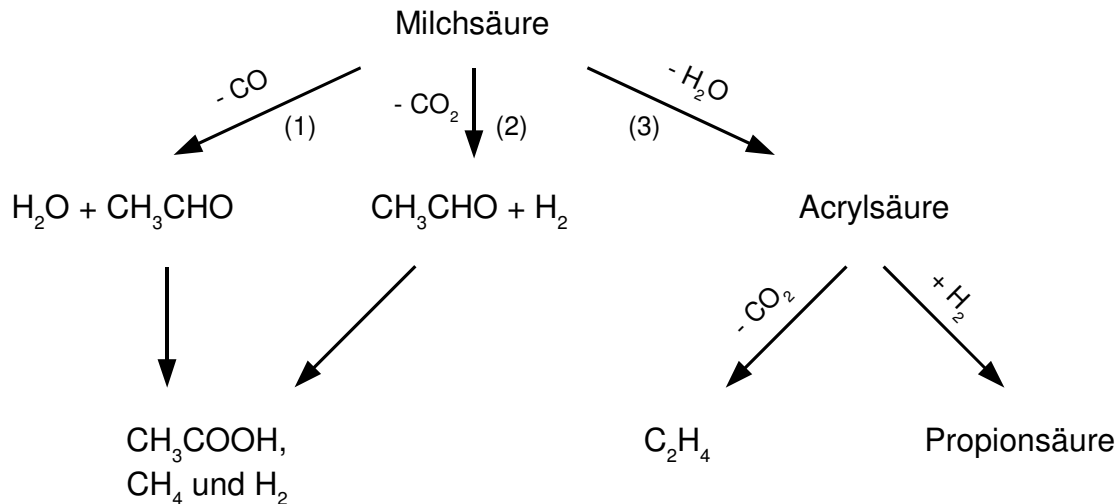


Abb. 4.10: Reaktionsmechanismus des Milchsäureabbaus in unter- und überkritischem Wasser nach *Mok* und *Antal* [Mok-1989].

Von Milchsäure ausgehend stehen die drei parallelen Reaktionen Decarbonylierung (1), Decarboxylierung (2) und Dehydratisierung (3) in Konkurrenz. Die gebildeten Produkte gehen Sekundärreaktionen ein. Acetaldehyd reagiert weiter zu Abbauprodukten wie Essigsäure, Methan und H₂. Acrylsäure kann zu Propionsäure hydriert werden oder zu Ethen decarboxylieren. Gebildetes CO reagiert mit Wasser über die Konvertierungsreaktion zu CO₂ und H₂. Zunehmende Temperatur erhöhte nach Tabelle 4.8 den Umsatz von 12 auf 59 %, ohne aber die Selektivitäten bezüglich der drei Reaktionswege wesentlich zu beeinflussen. Acrylsäure wurde mit steigender Temperatur zunehmend zu Propionsäure abgebaut.

Tabelle 4.8: Von *Mok* und *Antal* gemessene Umsätze und aus den Messdaten berechnete auf Kohlenstoff bezogene Selektivitäten bei 350 - 400 °C, 34 MPa, 30 s und einer Eduktkonzentration von 0,1 mol L⁻¹ [Mok-1989]. PS = Propionsäure, ACS = Acrylsäure. Bei 350 °C wurden keine Angaben über die Gaszusammensetzung gemacht.

$T /$ °C	$U /$ % (mol mol ⁻¹)	$S_c(\text{CH}_3\text{CHO}) /$ % (mol mol ⁻¹)	$S_c(\text{PS}) /$ % (mol mol ⁻¹)	$S_c(\text{ACS}) /$ % (mol mol ⁻¹)	$S_c(\text{CO}) /$ % (mol mol ⁻¹)	$S_c(\text{CO}_2) /$ % (mol mol ⁻¹)
350	12	17	17	33	-	-
365	21	24	18	35	13	10
375	27	25	19	33	10	12
400	59	24	25	20	10	11

Im Gegensatz hierzu wurden in einer Verweilzeitvariation von 30 - 120 s bei 360 °C und 31 MPa ausgehend von einer 0,4 molaren Milchsäurelösung mit $A_c < 2$ bzw. 1 % (mol mol⁻¹) nur wenig CO₂ und Propionsäure gebildet [Lir-1993]. Der hydrothermale Abbau erfolgte gemäß Tabelle 4.9 überwiegend zu Acetaldehyd, CO und Acrylsäure. In geringeren Mengen wurden mit jeweils $A_c \leq 0,3$ % (mol mol⁻¹) die Folgeprodukte Ethen, Methan und Essigsäure gefunden. Mit zunehmender Verweilzeit nahm der Milchsäureumsatz von 10 auf 32 % zu. Die auf Kohlenstoff bezogene Selektivität von Acrylsäure blieb mit zunehmender Verweilzeit konstant, die von Acetaldehyd nahm leicht zu und die von CO leicht ab. Wie ein Vergleich zwischen Tabelle 4.8 und Tabelle 4.9 zeigt, wurde bei ähnlichen Reaktionsbedingungen ein geringerer Umsatz und eine niedrigere Selektivität bezüglich des Reaktionsweges (3)¹⁵ gemessen. Ein katalytischer Effekt der Reaktorwand könnte hierfür verantwortlich sein. Beide Arbeitsgruppen führten ihre Versuche in Reaktoren aus Hastelloy C-276 durch, allerdings könnte der Reaktor von *Mok* und *Antal* durch eine zu Reinigungszwecken ausgeführten Behandlung mit konzentrierter Salpetersäure und anschließend gesättigter Lösung von KOH in Methanol in seiner katalytischen Aktivität modifiziert worden sein [Ram-1987]. Zudem setzten *Lira* und *McCrackin* viermal höhere Eduktkonzentrationen ein, was ebenfalls zu unterschiedlichen Umsätzen und Ausbeuten geführt haben kann.

Tabelle 4.9: Aus Messdaten von *Lira* und *McCrackin* berechnete Umsätze und auf Kohlenstoff bezogene Selektivitäten bei 360 °C, 31 MPa und einer Eduktkonzentration von 0,4 mol L⁻¹ in einem neuen Hastelloy C-276 Reaktor [Lir-1993]. ACS = Acrylsäure, HP = Hauptprodukte Acetaldehyd, Acrylsäure und CO.

$\tau /$ s	$U /$ % (mol mol ⁻¹)	$S_c(\text{CH}_3\text{CHO}) /$ % (mol mol ⁻¹)	$S_c(\text{ACS}) /$ % (mol mol ⁻¹)	$S_c(\text{CO}) /$ % (mol mol ⁻¹)	$\sum S_c(\text{HP}) /$ % (mol mol ⁻¹)
27	10	31	34	27	92
53	17	35	34	24	92
81	25	36	34	22	91
117	32	37	34	20	91

¹⁵ Als Summe der Selektivitäten von Acrylsäure und deren Folgeprodukt Propionsäure.

Ist **Sauerstoff zugegen**, wird, wie Tabelle 4.10 zeigt, Milchsäure deutlich schneller abgebaut. Hauptprodukt ist bei 300 - 400 °C, 28 MPa, 3 - 45 s, 6 - 22 mmol L⁻¹ Milchsäure und dem 0,3 bis 2-fachen des stöchiometrischen Sauerstoffbedarfs für eine Totaloxidation Essigsäure, daneben entstehen Ameisen-, Propion- und Acrylsäure, Acetaldehyd, CH₄, CO, CO₂ und H₂ [Li-1999]. Ausbeuten der Produkte werden von *Li et al.* nicht genannt. In der Gasphase werden CO₂ und CO (im Molverhältnis 2:1 bis 3:1) und nur geringe Mengen (< 1 % (L L⁻¹)) CH₄ gefunden. Volumenanteile an H₂ werden nicht genannt, sollten aber ähnlich gering sein wie die von CH₄.

Tabelle 4.10: Umsatz an Milchsäure und TOC-Abbau einer 6 - 22 mmol L⁻¹ Milchsäurelösung mit dem 1 bis 2-fachen des stöchiometrischen Sauerstoffbedarfs für eine Totaloxidation nach *Li et al.* [Li-1999].
* = unsinniger Wert, da nicht mehr TOC abgebaut werden kann, als Milchsäure umgesetzt wurde.

$T /$ °C	$\tau /$ s	$c_0(\text{Milchsäure}) /$ mmol L ⁻¹	stöch. O ₂ / %	$U /$ % (mol mol ⁻¹)	TOC-Abbau / % (mol mol ⁻¹)
300	15	11	200	27	*43
325	14	6	100	44	44
325	43	6	100	≈ 100	64
350	37	22	100	≈ 100	69
365	34	22	100	≈ 100	80
400	3	11	200	≈ 100	88

Als wesentlicher Schritt der Essigsäurebildung wird von *Li et al.* ein radikalischer Mechanismus mit C-C-Bindungsspaltung betrachtet: zunächst erfolgt Abstraktion des α -Wasserstoffs von Milchsäure, dann Hydroxylierung des gebildeten Radikals und schließlich Zerfall in Ameisen- und Essigsäure. Unklar bleibt, ob die intermediär gebildete α -Dihydroxysäure konzertiert in Ameisen- und Essigsäure zerfällt oder stufenweise über zwei Radikale, welche dann erst unter Wasserstoffabgabe bzw. -aufnahme Essigsäure und Ameisensäure bilden. Es entsteht in beiden Fällen zunächst Ameisensäure und Essigsäure im Verhältnis 1:1. Ameisensäure reagiert dann aber zügig weiter zu CO₂ und CO. Parallel zum oxidativen Abbau zu Essig- und Ameisensäure wird auch der hydrothermale Reaktionsweg von Abb. 4.10 zu den Produkten Acetaldehyd, Acrylsäure und Propionsäure beschriftet. Entstehendes Acetaldehyd oxidiert in einer Folgereaktion zu Essigsäure.

5 Experimenteller Teil

Nach einer Beschreibung der Versuchsanlagen in Kapitel 5.1 wird das Vorgehen zur Identifizierung von Produkten im Reaktorausstrag in Kapitel 5.2 dargelegt. Dem schließt sich in Kapitel 5.3 die Erläuterung der verwendeten Analytik zu quantitativen Erfassung der Reaktionsprodukte an. Die Formeln zur Übertragung der gemessenen Rohdaten in aussagekräftige Größen wie Umsatz, Ausbeute und Verweilzeit sind in Anhang D aufgeführt.

5.1 Versuche an den Hochdruckanlagen

5.1.1 Strömungsrohranlage

Die Strömungsrohranlage konnte bauartbedingt nur für hydrothermale Experimente, also ohne Sauerstoffzusatz genutzt werden. In Abb. 5.1 ist der Anlagenaufbau schematisch dargestellt.

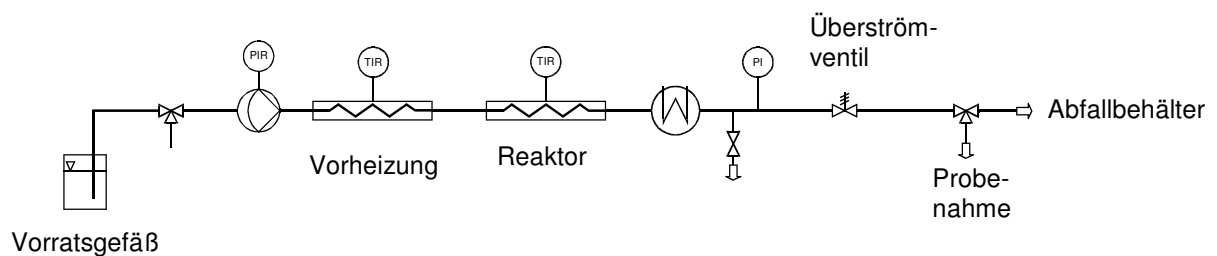


Abb. 5.1: Kontinuierliche Strömungsrohranlage.

Zur Förderung der Eduktlösung aus dem Vorratsbehälter gegen den Betriebsdruck in den Reaktor wird eine HPLC-Pumpe verwendet. Der Eduktstrom wird dabei in einer Vorheizung

(Doppelrohrwärmetauscher mit von Feedlösung durchströmtem Volumen¹⁶ von 2,2 cm³) mit Marlotherm SH, einem Wärmeträgeröl, vorgeheizt. Das Wärmeträgeröl wird bis maximal 300 °C in einem externen Thermostat mit elektrischer Heizung aufgeheizt. Als Reaktor dient ein Rohr aus Edelstahl 1.4401 mit einem Volumen von 2,1 cm³, welches elektrisch über einen Aluminiumblock beheizt wird. Die Temperatursensoren zur Regelung der Betriebstemperatur befinden sich nicht direkt im Reaktionsmedium, sondern im umgebenden Aluminiumblock. Direkt nach dem Verlassen des Reaktors wird das Reaktionsmedium in einem mit Brauchwasser ($T \approx 15$ °C) betriebenen Doppelrohrwärmetauscher abgekühlt. Der Druck wird über ein Überströmventil geregelt. Nach dem Entspannen des Reaktionsmediums kann mit Hilfe eines Drei-Wege-Hahns zwischen Probe- und Abfallbehälter umgeschaltet werden. Die verwendete Apparatur lässt Temperaturen bis 450 °C (im Aluminiumblock), Drücke bis 35 MPa und Reaktor-Verweilzeiten zwischen 10 und 130 s zu.

Eine detaillierte Darstellung der Strömungsrohranlage und ihrer Komponenten findet sich in [Ott-2005]. Die Versuchsdurchführung an der Strömungsrohranlage ist im Anhang A beschrieben.

5.1.2 Differentialkreislaufreaktoranlage

Eine bereits vorhandene computergesteuerte, kontinuierliche Versuchsanlage für Experimente in heißem Hochdruckwasser bis 480 °C und 35 MPa bei Verweilzeiten¹⁷ von 2 - 40 s wurde für Oxidationsuntersuchungen von Glucose und Aminosäuren modifiziert. Als Oxidationsmittel wurde molekularer Sauerstoff durch eine Wasserstoffperoxidlösung bereitgestellt, welche sich unter Betriebsdruck in einer Vorheizung zu Sauerstoff und Wasser zersetzt. Das ursprüngliche Anlagenkonzept sah ein Vorheizen des organischen Eduktstroms und der Wasserstoffperoxidlösung auf die gleiche Temperatur vor, was bei Glucose und Aminosäuren zu einer starken hydrothermalen Abreaktion noch vor Erreichen des Reaktors führen würde. Dem wurde durch direktes Eindosieren der kalten bzw. ungeheizten organischen Feedlösung in den überhitzten Sauerstoff/Wasser-Strom begegnet. Messungen im überkritischen Bereich

¹⁶ Vorheizung, Reaktor und Innenrohr des Kühlers sind aus Edelstahl-Rohren mit 2 mm Innendurchmesser gefertigt.

¹⁷ Je nach durch Druck und Temperatur vorgegebener Dichte des Reaktionsmediums Wasser ergeben sich unterschiedliche Verweilzeiten.

stellten sich insgesamt als schwierig dar. Versuche mit Glucose wurden mit dem ursprünglichen, unbeheizten Mischungsstück durchgeführt und zeigten bei überkritischen Temperaturen ein instabiles Anlagenverhalten mit starken Druck- und Temperaturschwankungen. Dieses instabile Verhalten verbesserte sich mit Druckerhöhung auf den maximalen Anlagendruck von 35 MPa. Im überkritischen Bereich erfolgten daher unter Verzicht auf eine Druckvariation meist nur Messungen bei 34 - 35 MPa. Bei den Versuchsreihen mit Aminosäuren konnte eine gewisse Verbesserung des Anlagenverhaltens durch Beheizen des Mischungsstückes erzielt werden.

Weiterhin wurde die computergesteuerte Regelung der Pumpen und die Datenerfassung bezüglich der Aufzeichnung von Massenströmen und Betriebsschwankungen optimiert. So konnte für jeden Messpunkt basierend auf den im Zeitraum der Messung aufgetretenen Schwankungen an Temperatur, Druck und Massenströmen ein individueller Messfehler abgeschätzt werden.

Hochdruckteil

Abb 5.2 zeigt das Fließbild des Hochdruckteils der Versuchsanlage. Die wässrige Wasserstoffperoxidlösung (bei hydrothermalen Versuchen: deionisiertes Wasser) wird aus einem auf einer Waage stehendem Vorratsbehälter mit einer Membrankolbenpumpe gefördert. Zur Einregelung eines gewünschten Massenstromes liest das Steuerungsprogramm das Waagensignal in konstanten Zeitabständen von 0,5 s aus, berechnet den Massenstrom und steuert die Pumpe an. Die Regelung der Förderleistung geschieht über einen Frequenzumrichter, der den Pumpenmotor mit Wechselspannung variabler Frequenz versorgt und eine entsprechende Drehzahl der Pumpe bewirkt. Ein nach der Pumpe angebrachter Pulsationsdämpfer minimiert die durch das Wirkprinzip der Membrankolbenpumpe vorgegebenen Druckschwankungen auf $\pm 0,1$ MPa. Nach dem Durchlaufen eines über ein Heizband beheizten Strömungsrohres, das als Vorreaktor die Wasserstoffperoxidlösung bei 250 °C in Wasser und Sauerstoff zersetzt, wird die sauerstoffhaltige Lösung in einer gewendelten Rohrleitung durch eine Salzschnmelze aus Kaliumnitrat und Natriumnitrit (Verhältnis 1/1 g g⁻¹) geführt. Die Salzschnmelze ist mittels Heizpatronen elektrisch beheizt und erwärmt die durchströmende Lösung auf Vorheizungs-temperaturen bis 520 °C.

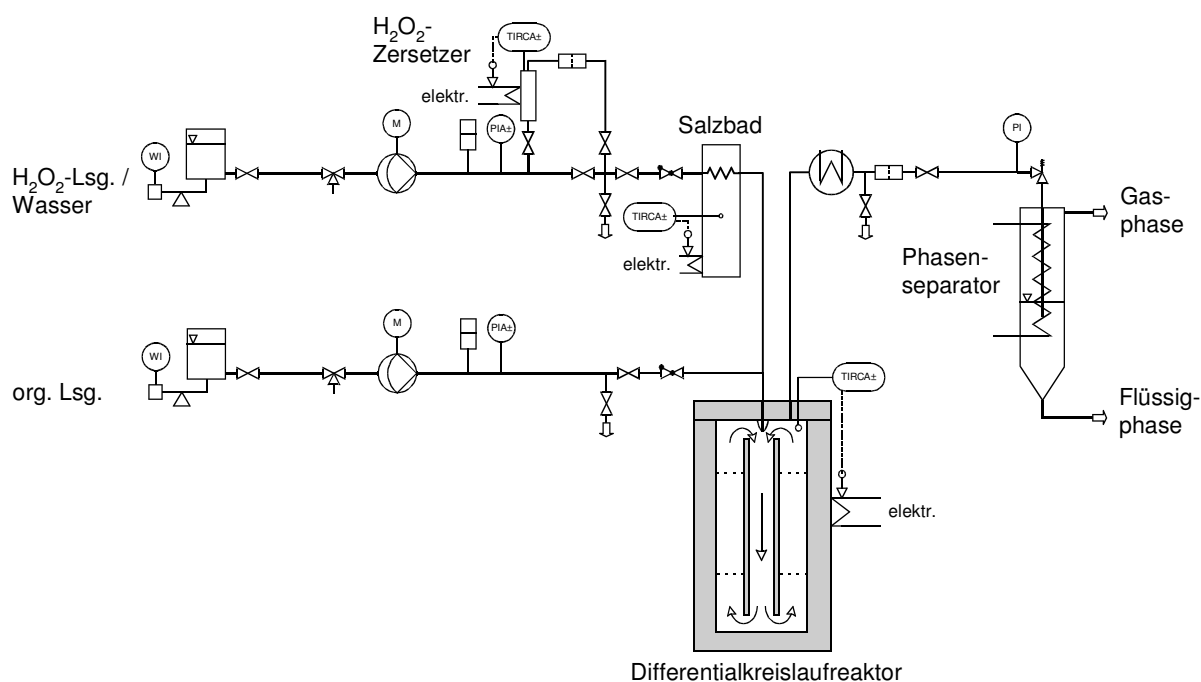


Abb. 5.2: Hochdruckteil der Differentialkreislaufreaktoranlage.

Die wässrige Lösung organischen Edukts wird auf die gleiche Weise mit einer Membran-
kolbenpumpe gefördert. Auch hier werden die Druckschwankungen durch einen Pulsations-
dämpfer ausgeglichen. Die Eduktlösung wird auf ihrem Weg zum Reaktor nicht vorgeheizt.
Beide Flüssigkeitsströme werden im Mischungsstück unmittelbar vor dem Reaktoreingang
zusammengeführt (Verhältnis Wasserstoffperoxid- bzw. Wasserstrom zu organischem Strom
 $2/1 \text{ g g}^{-1}$) und gelangen in den elektrisch beheizten Treibstrahlreaktor ($V_R = 16 \text{ cm}^3$). Derart
erfolgt ein schnelles Aufheizen des organischen Edukts mit definiertem Reaktionsstart. In
diesem Zusammenhang ist zu beachten, dass in Kapitel 6 und 7 angegebene Massenanteile der
Edukte sich stets auf den gemischten Strom beziehen. In den beiden Vorratsbehältern liegen
entsprechend höher konzentrierte Lösungen vor. Gemäß Gleichgewichtsdaten von *Japas* und
Franck war in allen Experimenten Sauerstoff unter Reaktionsbedingungen vollständig in
Wasser gelöst [Jap-1985].

Im Reaktor tritt die Reaktionsmischung über eine Düse mit hoher Geschwindigkeit ein, strömt
im Innenrohr nach unten, wird umgelenkt, strömt im ringförmigen Außenraum wieder
aufwärts und wird vom eintretenden Fluidstrahl in eine Zirkulation mit intensiver Ver-

mischung gezwungen. Nach Verweilzeituntersuchungen von *Bröll* kann der verwendete Treibstrahlreaktor als idealer kontinuierlicher Rührkessel aufgefasst werden [Brö-2001].

Die aus dem Reaktor austretende Reaktionslösung wird dann in einem Doppelrohrwärmtauscher im Gleichstrom mit Brauchwasser gekühlt. Anschließend wird die Reaktionslösung über ein handgeregeltes Nadelventil auf Umgebungsdruck entspannt. Alle stark temperaturbelasteten Rohrleitungen sowie der Reaktor sind aus der Nickelbasislegierung Inconel 625 gefertigt, welche sich unter den Reaktionsbedingungen als ausreichend korrosionsbeständig erwiesen hat.

Niederdruckteil

Der Reaktorausstrag gelangt nach der Entspannung in einen Intensivkühler aus Glas, der als Phasenseparator dient und wird dort bei 7 °C in Flüssig- und Gasphase aufgetrennt (siehe Abb. 5.3). Ein Kryostat hält die umlaufende Kühlflüssigkeit, ein Ethylenglykol/Wasser-Gemisch, auf konstanter Temperatur.

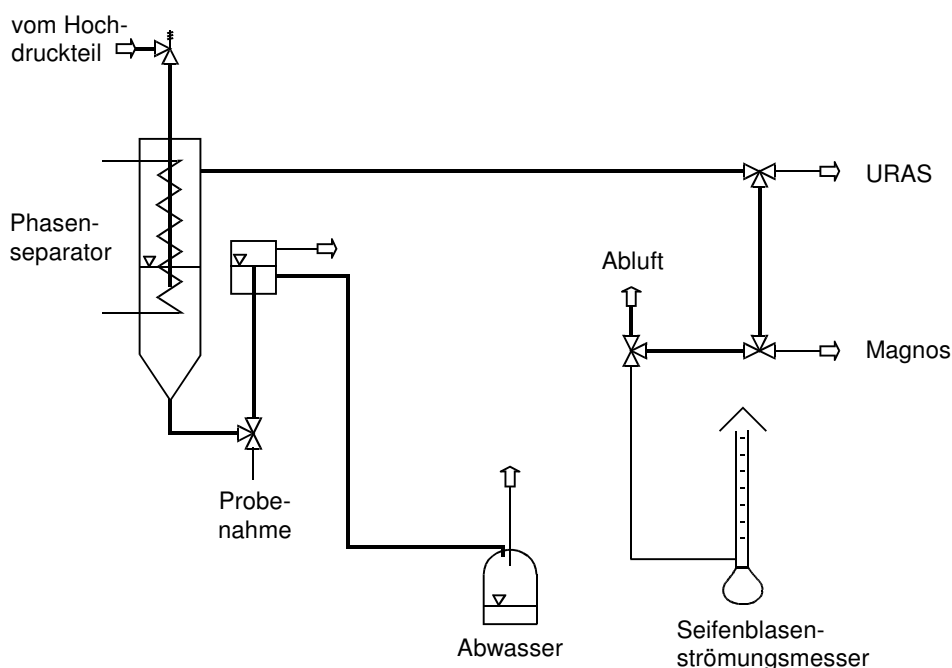


Abb. 5.3: Niederdruckteil der Differentialkreislaufreaktoranlage.

Der Flüssigkeitsstand in dem Phasenseparator wird zur exakten Gasstrommessung mittels eines nachgeschalteten Überlaufgefäßes konstant gehalten. Die Gasphase wird wechselweise der Abluft, einem Seifenblasenströmungsmesser zur Bestimmung des Volumenstroms, dem Infrarot-Absorptionsmessgerät (URAS) zur Bestimmung der Volumenanteile an Kohlendioxid und Kohlenmonoxid oder dem magnetomechanischen Sauerstoff-Analysator (Magnos) zugeführt. Eine Probe der Flüssigphase wird direkt nach dem Phasenseparator entnommen. Die restliche Flüssigkeit fließt durch das Überlaufgefäß in den Abfallsammelbehälter.

Der Betrieb der Anlage ist im Anhang A ausgeführt. Eine Beschreibung der Anlagenkonstruktion und die Geometrie- und Betriebsdaten einzelner Komponenten sind in [Brö-2001] zu finden.

5.2 Produktidentifikation

Zur Identifikation der flüssigen Reaktionsprodukte wurden unabhängig voneinander HPLC (High Pressure Liquid Chromatography), ^1H - und ^{13}C -NMR (Nuclear Magnetic Resonance) und GC-MS (Gaschromatograph mit Massenspektrometer) herangezogen. Auf die einzelnen Untersuchungen wird nachfolgend näher eingegangen.

5.2.1 HPLC

Es standen zwei gradientenfreie Analysensysteme zur Verfügung: ein System zur Trennung von polaren sauren und neutralen organischen Substanzen mit einer „ION-300“-Säule, welches sich zur Analytik von Monosacchariden, Furfuralderivaten, Alkoholen, Aldehyden, Ketonen und organischen Säuren eignet, und ein System zur Trennung von basischen Kationen mit einer „Luna SCX“-Säule, welches für Aminosäuren, Amine und NH_4^+ genutzt wurde¹⁸. Die Systeme verfügten neben einer Eluentenpumpe und einer temperierten Kationenaustauschersäule über einen UV-Detektor, einen Brechungsindex-Detektor, einen Degaser und einen automatischen Flüssigprobengeber. Der UV-Detektor wurde nur zur Produktidentifizierung genutzt, quantitative Bestimmungen erfolgten ausschließlich mit dem Brechungsindex-Detektor. Die genauen Analysebedingungen beider Systeme finden sich im Anhang C.

Besonders bei den Experimenten mit Glucose ergab sich eine Vielzahl von Produkten. Während bei hydrothermalen Bedingungen Abbauprodukte in der Literatur beschrieben sind, ist über den oxidativen Abbau von Glucose oder Aminosäuren in heißem Hochdruckwasser bisher wenig bekannt. Eine erste Auswahl an zu überprüfenden Einzelsubstanzen erfolgte anhand aus der Literatur bekannter Abbauprodukte bei hydrothermalen Bedingungen. Später kamen weitere mögliche Substanzkandidaten durch NMR-Untersuchungen hinzu.

Um Hinweise auf die Identität der einzelnen Peaks des Chromatogramms zu erhalten, wurden zu Reaktorproben Einzelsubstanzen „gespikt“. Darunter versteht man die Zugabe einer geringen Menge einer Reinsubstanz zur Probe. Nahm ein Peak an Intensität zu, so handelte es

¹⁸ Die Trennung von Aminosäuren und Aminen stellt nach [Ber-2005] ein sehr anspruchsvolles Trennproblem dar. Bei Aminosäuren besteht aufgrund der beiden funktionellen Gruppen ($-\text{COOH}$ und $-\text{NH}_2$) das Problem, dass sie in wässriger Lösung immer in ionischer Form vorliegen, sei es als Kation, als Zwitterion oder Anion.

sich möglicherweise um den zugegebenen Stoff. Entstand ein neues Signal bei einer anderen Retentionszeit, so war der zugegebene Stoff nicht enthalten. Zur Verdeutlichung ist in Anhang C das Chromatogramm einer gespikten Reaktorprobe abgebildet.

Zur weiteren Klärung der Peak-Identifizierungen wurde an dem „ION-300“-System die Säulentemperatur variiert (z. B. 25, 50 und 58 °C). Versoben sich Einzelsubstanz- und betrachtetes Reaktorprobensignal zur gleichen Retentionszeit, wurde von einer positiven Identifizierung ausgegangen. Die Retentionszeiten aller, in extensiven Messreihen getesteten Substanzen bei verschiedenen Säulentemperaturen sind in Anhang C aufgeführt. Dieses Vorgehen wurde für sinnvoll erachtet, da die Säulentemperatur einen starken Einfluss auf die Retentionszeiten einzelner Substanzsignale hatte und zu spezifischen Retentionszeitverschiebungen führte. Es handelt sich hierbei jedoch nicht um eine eindeutige, sondern nur um eine sehr wahrscheinliche Identifizierung. Zur Absicherung der Produktidentität von Hauptprodukten konnten NMR-Messungen, welche als eindeutiger Nachweis einer Substanz gelten, herangezogen werden. Gering konzentrierte Substanzen waren im ^1H -NMR nicht sichtbar. Die Hauptprodukte und einige Nebenprodukte wurden erfolgreich identifiziert, vor allem bei Versuchen mit Glucose blieben jedoch aufgrund der Vielzahl an Substanzsignalen in HPLC-Chromatogrammen einige Nebenprodukte unidentifiziert.

5.2.2 NMR

Zunächst wurden verschiedene Reaktorproben durch Einengen bei 60 °C im Wasserbad und einem Druck von 140 - 100 mbar um den Faktor 20 - 100 aufkonzentriert, um eine ausreichende Qualität der ^{13}C -NMR-Spektren zu erreichen. Von diesen Proben wurden gemäß Anhang C ^1H -NMR-Spektren und ^{13}C -NMR-Spektren mit DEPT und 2D-Korrelation der ^1H - und ^{13}C -Signale (H,C-COSY) aufgenommen¹⁹. Daneben wurden ^1H -NMR-Spektren von unbehandelten Reaktorproben vermessen, um auch flüchtige Substanzen zu erfassen, die beim Einengen abgereichert werden. Ein typisches ^1H -NMR-Spektrum einer Reaktorprobe ist in Abb. 5.4 dargestellt.

¹⁹ Aufnahmetechniken: DEPT = Distortionless Enhancement by Polarisation Transfer, COSY = Correlated Spectroscopy.

Die chemische Verschiebung und Feinstruktur der einzelnen Signale wurden mit bekannten Signalen aus Spektrenbibliotheken und Literatur verglichen. In Ergänzung zu dieser Strategie wurde eine Liste aller chemisch sinnvollen C₁- bis C₄-Körper erstellt und deren erwartetes ¹H-NMR-Spektrum mit den aufgenommenen Spektren verglichen sowie - insofern die vermutete Substanz kommerziell erhältlich war - ein HPLC-Chromatogramm aufgenommen und die Retentionszeit mit Chromatogrammen von Reaktorproben verglichen.

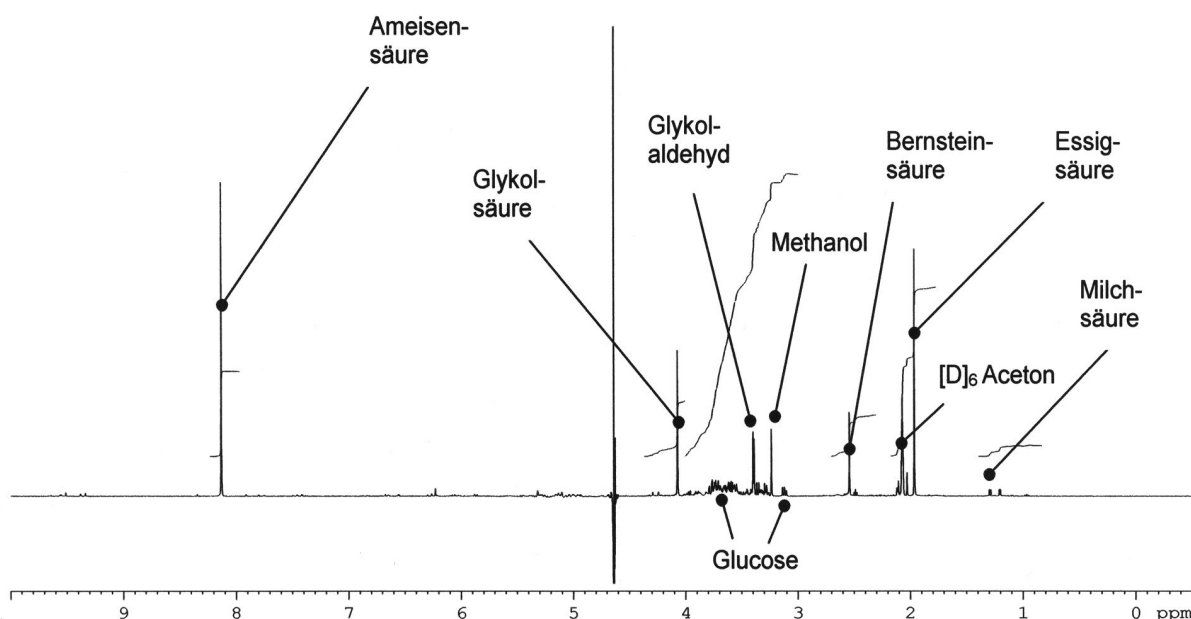


Abb. 5.4: ¹H-NMR-Spektrum einer wässrigen Reaktorprobe von Versuchen zur Glucoseoxidation in heißem Hochdruckwasser. Wie am Beispiel des Glykolaldehydhydrats deutlich zu sehen, werden in der Umgebung der eingestrahlten Wasser-Protonenfrequenz befindliche Signale stark abgeschwächt: das Dublett-Signal der CH₂-Protonen des Glykolaldehydhydrats bei 3.4 ppm ist vorhanden, das Triplett-Signal des damit koppelnden CH-Protons bei $\delta = 4.9$ ppm wird unterdrückt.

Nach diesen Kriterien ausgewählte Substanzen wurden dann in aufwändigen Testreihen zu aufkonzentrierten Reaktorproben zugegeben und durch eine Signalzunahme im ¹H-NMR bestätigt (siehe Anhang C). Die Struktur vieler Reaktionsprodukte war so symmetrisch oder einfach, dass sich im ¹H-NMR nur informationsarme Singulett-Signale ergaben. Substanzen geringer Konzentration waren teilweise im ¹H-NMR schlecht oder gar nicht sichtbar. Hier war die HPLC-Analytik sensitiver.

Abschließend sei erwähnt, dass prinzipiell noch weitere Substanzen in bedeutenden Mengen im Reaktorausstrag vorgelegen haben könnten, die im ^1H -NMR-Spektrum nicht feststellbar sind. Zur Aufnahme des ^1H -NMR-Spektrums der wässrigen Proben war eine Wasserunterdrückung notwendig. Substanzen, die Signale mit chemischen Verschiebungen ähnlich der von Wasser ($\delta = 4.4 - 4.6$ ppm) aufweisen, werden hierdurch je nach Konzentration und chemischer Verschiebung abgeschwächt bis vollständig mitunterdrückt. So ist z. B. Formaldehyd nur in aufkonzentrierten Reaktorproben im ^1H -NMR-Spektrum bei $\delta = 4.68$ ppm zu sehen, in unbehandelten Reaktorproben erscheint kein Signal. Ebenfalls im ^1H -NMR einer wässrigen Lösung nicht sichtbar sind Substanzen, die nur schnell austauschende Protonen besitzen. Ein Beispiel hierfür ist Oxalsäure $\text{HO}_2\text{C}-\text{CO}_2\text{H}$, deren beiden Säureprotonen schnell mit Protonen des Lösungsmittels Wasser austauschen.

5.2.3 GC-MS

Zur qualitativen Analyse der wässrigen Proben stand ein Gaschromatograph mit gekoppeltem Massenspektrometer (*GC 8060 MS CB* der Firma Fisons) zur Verfügung. Es konnte lediglich die Bildung von Ameisensäure und Essigsäure bestätigt werden. Weitere Substanzen wurden nicht gefunden, stattdessen haben auf der GC-Säule Zersetzungsreaktionen zu CO_2 stattgefunden. Störend war hierbei der breite Wasserpeak, bedingt durch die hohe (massenspezifische) Wärmekapazität und Verdampfungsenthalpie von Wasser. Versuche, die wässrigen Proben mit verschiedenen organischen Extraktionsmitteln wie n-Butanol, n-Pentanol, n-Hexanol und Ethylacetat zu extrahieren und somit den störenden Wasserpeak zu eliminieren, blieben aufgrund zu geringer Substanzaufnahme in der Extraktphase ohne Erfolg.

5.2.4 Identifizierte Produkte

Als Haupt- und Nebenprodukte in der flüssigen Phase konnten die in Tabelle 5.1 aufgelisteten Substanzen identifiziert werden.

Tabelle 5.1: Identifizierte Reaktionsprodukte. HP = Hauptprodukt, NP = Nebenprodukt, i.S. = in Spuren.

Versuch	Substanz	Menge	Methode
Glucose hydrothermal	Fructose	HP	HPLC
	Glykolaldehyd	HP	NMR, HPLC
	5-HMF	HP	NMR, HPLC
	Furfural	NP	NMR, HPLC
	Mannose	NP	HPLC
	Pyruvaldehyd	NP	NMR, HPLC
	1,6-Anhydroglucose	NP	HPLC
	Milchsäure	NP	NMR, HPLC
	Hydroxyaceton	NP	NMR, HPLC
	Formaldehyd	NP	NMR, HPLC
	Ameisensäure	NP	NMR, HPLC
	Lävulinsäure	i.S.	HPLC
	Erythrose	i.S.	HPLC
	Dihydroxyaceton	i.S.	HPLC
	Glycerinaldehyd	i.S.	HPLC
	Acrylsäure	i.S.	HPLC
	Acetaldehyd	i.S.	HPLC
	Essigsäure	i.S.	HPLC
Glucose oxidativ	Ameisensäure	HP	NMR, HPLC
	Essigsäure	NP	NMR, HPLC
	Glykolsäure	NP	NMR, HPLC
	Milchsäure	NP	NMR, HPLC
	Glykolaldehyd	NP	NMR, HPLC
	Bernsteinsäure	NP	NMR, HPLC
	Fructose	NP	HPLC
	Methanol	NP	NMR, HPLC
	Formaldehyd	NP	NMR, HPLC
	5-HMF	NP	NMR, HPLC
	Pyruvaldehyd	NP	HPLC
	Mannose	NP	HPLC
	Furfural	i.S.	HPLC
	Hydroxyaceton	i.S.	HPLC
	Dihydroxyaceton	i.S.	HPLC
	Acrylsäure	i.S.	HPLC

5 Experimenteller Teil

Versuch	Substanz	Menge	Methode
Alanin hydrothermal	Ethylamin	HP	NMR, HPLC
	NH ₃	HP	HPLC
	Milchsäure	HP	NMR, HPLC
	Acetaldehyd	NP	NMR, HPLC
	Propionsäure	NP	NMR, HPLC
	Essigsäure	i.S.	HPLC
	Ameisensäure	i.S.	HPLC
Alanin oxidativ	Essigsäure	HP	NMR, HPLC
	Acetaldehyd	HP	NMR, HPLC
	NH ₃	HP	HPLC
	Ethylamin	NP	NMR, HPLC
	Acetamid	NP	NMR, HPLC
	Methanol	NP	NMR, HPLC
	Milchsäure	NP	HPLC
	Propionsäure	NP	NMR, HPLC
	Ameisensäure	NP	NMR, HPLC
Glycin hydrothermal	Methylamin	HP	NMR, HPLC
	Diketopiperazin	NP	NMR, HPLC
	Glykolsäure	NP	NMR, HPLC
	Formaldehyd	i.S.	HPLC
	Ameisensäure	i.S.	HPLC
	Essigsäure	i.S.	HPLC
Glycin oxidativ	Methylamin	HP	NMR, HPLC
	NH ₃	HP	HPLC
	Formaldehyd	NP	NMR, HPLC
	Methanol	NP	NMR, HPLC
	Ameisensäure	NP	NMR, HPLC
	Diketopiperazin	i.S.	HPLC
	Glykolsäure	i.S.	HPLC

Eine ausführliche Auflistung aller getesteter Substanzen samt NMR-Daten und HPLC-Retentionszeiten findet sich im Anhang C. Allen wesentlichen ¹H-Signalen konnten Substanzen zugeordnet werden.

5.3 Quantitative Analytik

5.3.1 Analyse der Flüssigphase

Die quantitative Bestimmung der im flüssigen Reaktorausstrag vorliegenden organischen Substanzen erfolgte mittels HPLC. Gelöstes NH_4^+ konnte ebenfalls über HPLC quantifiziert werden; HCO_3^- und CO_3^{2-} hingegen wurden über Fällung als BaCO_3 gravimetrisch bestimmt. Des Weiteren wurde der Proben-pH (bei Umgebungsbedingungen) bestimmt.

HPLC

Nach der Identifizierung der Hauptprodukte und fast aller Nebenprodukte wurde mit angesetzten Kalibrierlösungen für die wichtigsten Reaktionsprodukte (siehe Anhang C) eine Kalibriergerade für den Brechungsindex-Detektor erstellt. In geringen Mengen auftretende Substanzen wie Erythrose oder Lävulinsäure wurden nicht quantifiziert. In Abb. 5.6 ist ein typisches Chromatogramm einer Probe des Reaktorausstrags aus den Versuchen zur Glucose-oxidation zu sehen.

Die Konzentrationsbestimmung der Substanzen erfolgte aufgrund der Vielzahl an Signalen und deren teilweise unvollständigen Trennung über die Signalhöhe. Nach *Meyer* lassen sich so selbst bei stark überlagernden Peaks noch quantitative Bestimmungen mit einem Fehler $< 10 \%$ (siehe Abb. 5.5) durchführen [Mey-1988].

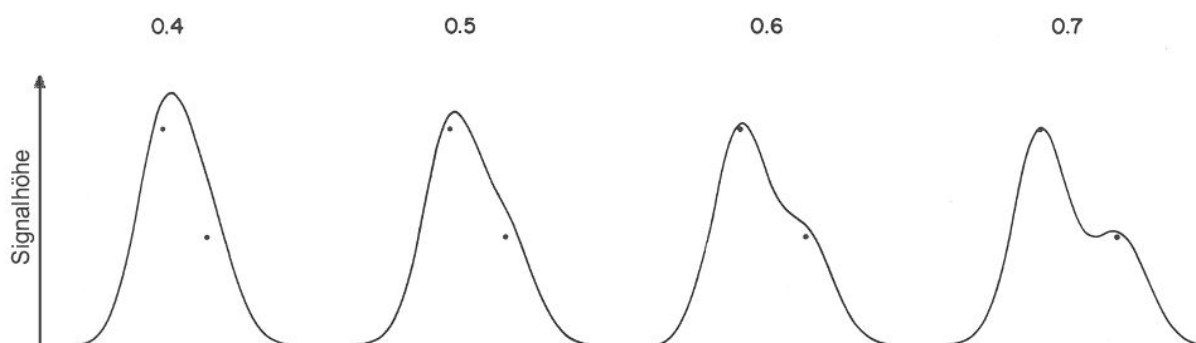


Abb. 5.5: Genauigkeit einer Auswertung nach Peakhöhe bei Peaküberlagerung [Mey-1988]. Die große Zahl über dem Peak gibt die Auflösung R der beiden Einzelpeaks an. Zwei Peaks gelten als ideal getrennt bei einer Auflösung von 1,25. Die Punkte markieren die wahre Signalhöhe und Retentionszeit der beiden Einzelpeaks.

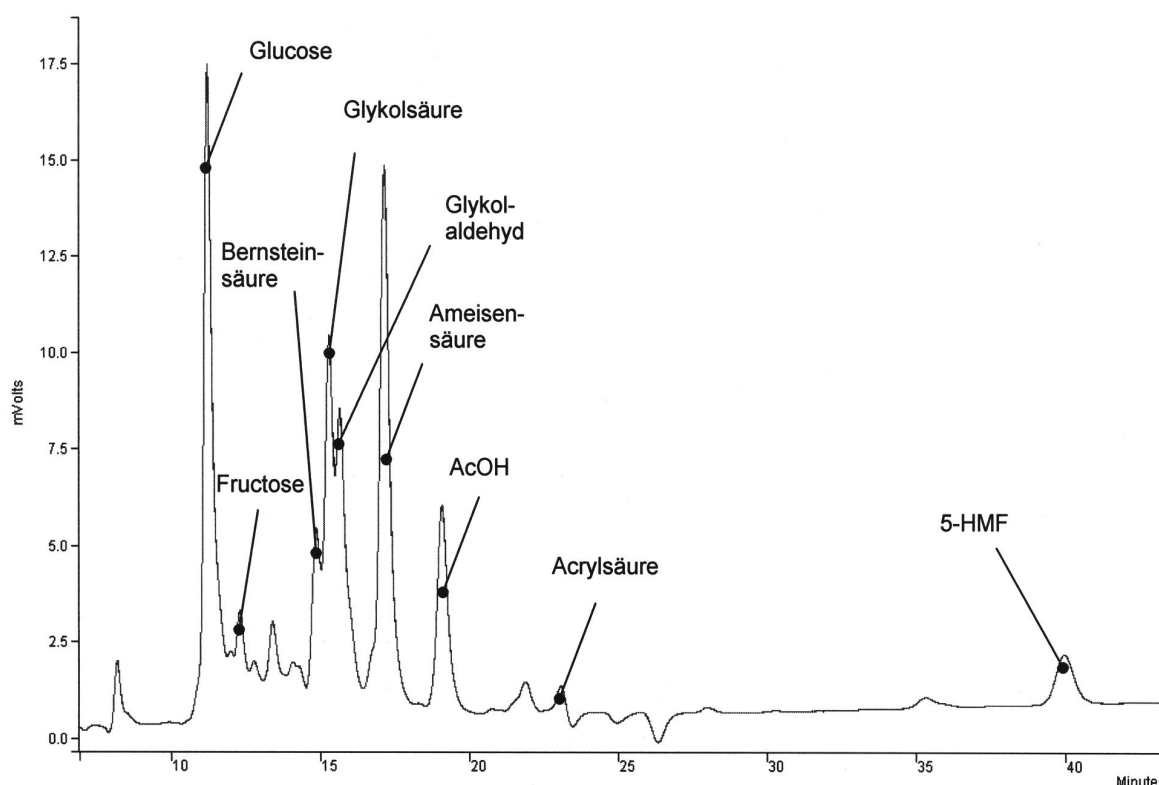


Abb. 5.6: HPLC-Chromatogramm einer typischen Probe der Glucoseoxidation, getrennt auf einer „ION-300“-Säule bei 58 °C Säulentemperatur. Die Gesamtlauzeit einer Probeninjektion betrug 65 min, hier ist nur ein Ausschnitt dargestellt. Das Glyceraldehydsignal bei 14,3 min ist der Übersichtlichkeit wegen nicht bezeichnet.

Die zu trennenden Reaktionsprodukte unterschieden sich je nach Edukt und hydrothermalen oder oxidativen Versuchsbedingungen. Deshalb wurde jeweils individuell eine Optimierung der Trennleistung durchgeführt. Die „Luna SCX“-Säule für Aminosäuren und basische Verbindungen ist wenig sensitiv auf Temperaturänderungen. Hier erfolgte die Optimierung über Variation der Zusammensetzung und des *pH*-Wertes des Eluenten. Bei der „ION-300“-Säule zur Trennung saurer und neutraler Verbindungen hingegen ist der Eluent vom Säulenhersteller festgelegt. Andererseits ist das Retentionszeitverhalten auf dieser Säule stark temperaturabhängig, was zur Optimierung der Trennleistung ausgenutzt wurde. Die jeweiligen optimierten Betriebsparameter finden sich in Anhang C.

Problematisch war an dem „ION-300“-System für Proben aus hydrothermalen Glucoseversuchen die schlechte Trennung von Milchsäure und 1,6-Anhydroglucose bei der gewählten Säulentemperatur 25 °C. Bei unterschiedlichen Peakhöhen der Einzelsignale geht der kleinere Peak als schwer bis gar nicht erkennbare Schulter in den größeren Peak ein. Es wurde dann

nur der große Hauptpeak ausgewertet und anhand der Retentionszeit entschieden, ob Milchsäure oder 1,6-Anhydroglucose den Hauptpeak stellt. Der darunterliegende Anteil der jeweils anderen Substanz wurde vernachlässigt. Eine Erhöhung der Säulentemperatur verschlechtert zunächst die Trennung, die Retentionszeiten der beiden Signale bewegen sich aufeinander zu und liegen bei 35 °C deckungsgleich übereinander. Bei 58 °C wäre zwar unter Umkehr der Elutionsreihenfolge wieder eine gute Trennung der beiden Substanzen erreicht worden, jedoch überlagern hier 1,6-Anhydroglucose und Glykolaldehyd.

Der Analysenfehler an dem „ION-300“-System wurde über Reproduzierbarkeitsmessungen und angesetzte Testmischungen bei korrekter Probendosierung des Autosamplers zu max. ± 2 % (ausgenommen Furfural und Pyruvaldehyd, welche max. ± 5 % abweichen) bestimmt. Die meisten Proben der Glucose-Versuche wurden jedoch mit zeitweise fehlerhafter Probendosierung vermessen. Hier wurde ein entsprechend höherer Fehler von max. ± 10 % berücksichtigt. Weiterhin ist der Brechungsindex-Detektor wenig sensitiv auf Methanol. Im Chromatogramm sind erst Massenanteile ab 0,01 - 0,02 % (g g^{-1}) bestimmbar. Der Analysenfehler wird für das meist nur in geringen Mengen auftretende Methanol auf max. ± 10 % abgeschätzt. Die Bildung von Formaldehyd bei oxidativen Abbauprobeversuchen mit Glucose war zu spät erkannt worden. Formaldehyd lag bei den gewählten Analysebedingungen (Säulentemperatur 58 °C) unter dem Ameisensäurepeak und wurde als Ameisensäure ausgewertet. Bei 25 °C Säulentemperatur vermessene Stichproben ergeben eine Aufspaltung des überlagerten Peaks in 10 - 25 % (bezogen auf zuvor bei 58 °C analysierten Massenanteil Ameisensäure) an Formaldehyd und entsprechend 75 - 90 % Ameisensäure.

Bei der „Luna SCX“-Säule konnte trotz systematischer Eluentenvariation für kleine Aminosäurenkonzentrationen keine zufrieden stellende Lösung gefunden werden. Peaks sind teilweise nicht symmetrisch und zeigen Fronting. Der Aminosäurepeak überlagert leicht mit dem Totzeitsignal, so dass für geringe Konzentration ($< 0,025$ % (g g^{-1})) keine quantitative Auswertung der Aminosäure mehr erfolgen kann. Hier wurde von vollständigem Umsatz der Aminosäure ausgegangen. Dem Ausgangs-Signal des Brechungsindex-Detektors des „Luna SCX“-Systems war eine Oszillation im Pumpentakt überlagert. Dies führte zu einem Analysefehler für Aminosäuren und Amine von max. ± 10 %. Für NH_4^+ ergibt sich ein deutlich höherer Fehler; N-Bilanzen schließen in den Aminosäureversuchen mit bis zu 156 %. Die

HPLC-Analytik für Aminosäuren und Amine war mit wässrigen Testmischungen aus Aminosäuren und Aminen überprüft worden. Die NH_4^+ -Kalibrierung hingegen war nur mit Testlösungen von NH_4Cl verifiziert worden. Wahrscheinlich hat die Anwesenheit anderer Reaktionsprodukte einen Quereinfluss auf die NH_4^+ -Analytik und erhöht deren Fehler. Die ermittelten NH_4^+ -Konzentrationen haben somit nur einen orientierenden Charakter.

Ergänzend dazu wurde versucht, die in den Signalintegralen der ^1H -NMR-Spektren enthaltene quantitative Information zu nutzen. Aufgrund der geringen Substanzkonzentrationen in den Reaktorproben trat jedoch eine starke Verzerrung der Signalintensitäten durch Wasserunterdrückung auf. Zum Ausgleich dieser Verzerrung wurden ^1H -NMR-Spektren von Kalibrieremischungen verschiedener Konzentration vermessen und Korrekturfunktionen für die Signalintegrale bestimmt. Aus dem Verhältnis des korrigierten Signalintegrals zum Signalintegral von Essigsäure sollte so direkt auf das molare Verhältnis der entsprechenden Substanz zur Essigsäure geschlossen werden. Eine Überprüfung mit angesetzten Probelösungen bekannter Konzentration ergab jedoch keine zufrieden stellende quantitative Bestimmung.

Bestimmung von gelöstem CO_2 über BaCO_3 -Fällung

Das bei den Reaktionen entstehende CO_2 wird zum einen gasförmig frei, zum anderen verbleibt ein Teil in der wässrigen Phase gelöst. Werden bei der Abbaureaktion basische Verbindungen wie Amine und Ammoniak gebildet, reagieren diese mit gelöstem CO_2 bzw. Kohlensäure zu den entsprechenden Hydrogencarbonaten und Carbonaten. So können je nach Reaktionsbedingungen wesentlich größere Mengen CO_2 in der flüssigen Phase gebunden werden, als nach der physikalischen Löslichkeit (in reinem, pH -neutralem Wasser) zu erwarten wäre. Die gelösten HCO_3^- - und CO_3^{2-} -Ionen wurden mit einer gesättigten $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lösung als BaCO_3 gefällt, abfiltriert und nach Trocknung (24 h bei $60\text{ }^\circ\text{C}$) gravimetrisch bestimmt. Erste gravimetrischen Bestimmungen wurden mit Papierfiltern durchgeführt. Beim Auskratzen der Proben blieben wegen des feinkörnigen Niederschlags Reste im Filter hängen, vor allem bei geringen Niederschlagsmengen. Testversuche mit $0,24\text{ } \%(\text{g g}^{-1})$ Na_2CO_3 -Lösungen (entspricht $0,10\text{ } \%(\text{g g}^{-1})$ CO_2) wiesen eine mittlere Abweichung von $-38\text{ } \%$ auf. Deshalb wurden die Auswaagen um $38\text{ } \%$ nach oben korrigiert. Basierend auf den

Blindproben bekannter Konzentration wurde ein Fehler von max. $\pm 18\%$ angenommen. Dies betrifft die Proben der Versuche mit Alanin und der hydrothermalen Versuche mit Glycin. Eine später durchgeführte Optimierung der Fällungsdauer auf exakt 2 h und der Einsatz von Glas-Filternutschen statt Papierfiltern ergab (nach Subtraktion von 10 mg BaCO_3 wegen Aufnahme von CO_2 aus der Luft) mit Blindproben einen maximalen Fehler von $\pm 6\%$. Das verbesserte Fällungsverfahren wurde auf die Proben der Glycin-Oxidationsversuche angewandt.

Proben der Versuche von Alanin mit Sauerstoff bei $350\text{ }^\circ\text{C}$ hatten einen leicht sauren pH -Wert. Bei Zugabe von Ba(OH)_2 bildete sich kein Niederschlag, aber bei der C-Bilanz fehlten dennoch bis zu 30% . Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass durch den Druck in der Anlage in Form von Kohlensäure gelöstes CO_2 mit der Zeit ausgegast war.

pH-Wert Messung

Zur Untersuchung des pH -Wertes der wässrigen Reaktionslösungen wurde ein pH -Wert Messgerät *pH 330/SET* mit Einstabmesskette der Firma WTW verwendet.

5.3.2 Analyse der Gasphase

Der Gehalt der Gasphase an Volumenanteilen Sauerstoff, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid wurde direkt nach der Phasenseparation online analysiert (relativer Fehler der Gasanalytik $\pm 1\%$). Dazu stand ein magnetomechanischer Sauerstoffanalysator (*Magnos 16*, Firma Hartmann & Braun) und für Kohlenmonoxid und Kohlendioxid ein Infrarot-Absorptionsmessgerät (*URAS 14*, Firma Hartmann & Braun) zur Verfügung. Außerdem besitzt die URAS-Geräteeinheit einen Drucksensor mit welchem der momentanen Umgebungsdruck bestimmt werden konnte. Der Volumenstrom der Gasphase wurde je nach gebildeter Gasmenge mit einem 50 oder 250 mL Seifenblasenströmungsmesser bestimmt.

6 Ergebnisse der Versuche zu Glucose in unter- und überkritischem Wasser

Es werden Experimente zu dem Reaktionsverhalten von Glucose in heißem Hochdruckwasser mit und ohne Sauerstoff geschildert. Aufbauend auf den eigenen Untersuchungen und der Literatur werden Reaktionsnetzwerke für den hydrothermalen und den oxidativen Abbau von Glucose postuliert und mögliche Mechanismusschritte formuliert. Weiterhin werden die Kinetik des Abbaus von Glucose, des Verbrauchs von Sauerstoff und des Aufbaus von CO und CO₂ ermittelt. Die Bildung von Braunprodukten bei verschiedenen Temperaturen wird über Defizite in der Kohlenstoffbilanz abgeschätzt.

6.1 Hydrothermale Zersetzung von Glucose

Zunächst wurden bei niedrigen Temperaturen Experimente in der Strömungsrohranlage bei den folgenden Bedingungen durchgeführt:

- Temperaturvariation 150 - 300 °C in 50 °C Schritten
- Verweilzeitvariation 15 - 125 s
- Druck 24 MPa
- Massenanteil Glucose $w_{\text{Gluc},0} = 1,0 \text{ \% (g g}^{-1}\text{)}$.

Neben der Messung von langen Verweilzeiten im Minutenbereich, wie sie bei niedrigen Temperaturen zur Beobachtung der Abbaureaktion erforderlich sind, bot diese Anlage den Vorteil, dass in ihr schon Experimente zur hydrothermalen Glucosezersetzung mit Salzzugabe

durchgeführt worden waren. Diese Experimente konnten mit den aktuellen Messungen ohne Salzzusatz verglichen werden (siehe Kapitel 6.1.4).

Da die Strömungsrohranlage bei 300 °C und 90 s durch polymere Braunprodukte im Reaktor- und Kühlerbereich verstopfte und zudem Oxidationsversuche in dieser Anlage nicht möglich waren, wurden bei höheren Temperaturen und kürzeren Verweilzeiten weitere **Experimente in der Differentialkreislaufreaktoranlage** durchgeführt. Als Standardversuchsbedingungen wurden ein Druck von 24 MPa und im Feed ein Massenanteil von $w_{\text{Gluc},0} = 0,3 \text{ \% (g g}^{-1}\text{)}$ gewählt. Letzterer hatte sich bei den (chronologisch vorangegangenen) Versuchen in Anwesenheit von Sauerstoff als guter Kompromiss zwischen Detektier- und Quantifizierbarkeit von Reaktionsprodukten einerseits und stabilem Anlagenbetrieb andererseits erwiesen. Messungen im überkritischen Bereich stellten sich insgesamt als schwierig dar. Hier traten im Anlagenbetrieb große Temperatur- und Druckschwankungen auf. Dieses instabile Verhalten verbesserte sich mit Druckerhöhung auf den maximalen Anlagendruck von 35 MPa. Im überkritischen Bereich erfolgten daher unter Verzicht auf eine Druckvariation meist nur Messungen bei 34 - 35 MPa. Bei Temperaturen über 420 °C konnten prinzipiell nur lange Verweilzeiten bzw. geringe Massenströme untersucht werden, da bei hohen Massenströmen die von Vorheizung und Reaktorheizung übertragene Heizleistung nicht ausreichte, die Zieltemperatur zu erreichen. Die durchgeführten Experimente waren somit von Seiten der Anlage engeren Grenzen als im unterkritischen Bereich unterworfen. Untersucht wurden:

- ▶ Temperaturvariation 250 - 420 °C in 20 - 50 °C Schritten
- ▶ Verweilzeitvariation 4 - 35 s in Abhängigkeit von den durch Druck und Temperatur gegebenen Dichten
- ▶ Druckvariation 24 und 34 MPa, bei 420 °C nur 34 MPa
- ▶ Variation des Massenanteils Glucose $w_{\text{Gluc},0} = 0,30$ und $0,80 \text{ \% (g g}^{-1}\text{)}$.

6.1.1 Temperatur- und Verweilzeiteinfluss

Experimente in der Strömungsrohranlage

Ausgehend von tiefen Temperaturen²⁰ zeigen sich in Abb. 6.1 - 6.5 folgende experimentellen Ergebnisse: Im Verweilzeitbereich 15 - 90 s findet bei 150 °C und geringem Umsatz ≤ 6 % lediglich eine langsame Isomerisierung der Glucose zu Fructose statt. Es wurden keine weiteren Abbauprodukte detektiert und die Bildung von polymeren Braunprodukten kann wegen mit 99 % sehr gut schließenden C-Bilanzen ausgeschlossen werden.

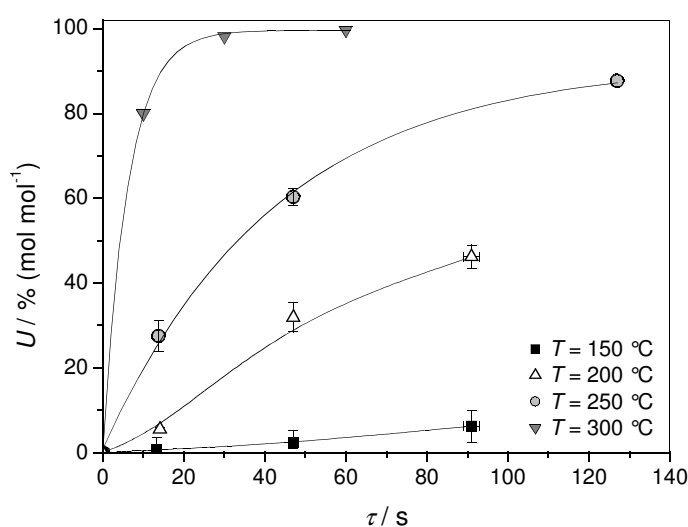


Abb. 6.1: Glucoseumsatz bei 24 MPa und $w_{\text{Gluc},0} = 1$ % (g g^{-1}) in Abhängigkeit von Temperatur und Verweilzeit. Bei 300 °C sind von *Bicker* gemessene Werte eingetragen [Bic-2005]. Fehlerkreuze geben die Ungenauigkeit der Messwerte durch Analytik und Schwankung von Betriebsgrößen wieder. Sehr kleine Abweichungen in Symbolgröße sind nicht dargestellt. Linien: Trend der Messwerte.

Bei 200 °C hingegen steigt der Glucoseumsatz auf bis zu 46 % an und neben der Umlagerung zu Fructose erfolgt auch Isomerisierung zu Mannose und Abbau der Hexosen zu Ameisensäure. Weitere Hexosen wie z. B. Galactose wurden nicht gefunden. Die S-förmig geschwungene Form der Umsatzkurve in Abb. 6.1 wurde an der Strömungsrohranlage auch schon von *Ott et al.* bei Versuchen zur hydrothermalen Dehydratisierung von Glycerin beobachtet [Ott-2006]. Als Ursache wurde angegeben, dass keine ideal isothermes Strömungsrohr vorliegt, sondern der Zulauf im erste Teilabschnitt des Rohrreaktors erst noch aufgeheizt wird.

²⁰ Vorheizungstemperaturen für $T = 150 - 250$ °C (Reaktor) wie folgt: 60, 100 und 150 °C (mit zunehmender Reaktortemperatur). Versuche bei 300 °C wurden von *Bicker* ohne Vorheizung durchgeführt [Bic-2004].

Fluiddynamische Simulationsberechnungen ergaben, dass die zum Aufheizen benötigte Teilstrecke des Rohrreaktors mit hohen Volumenströmen zunimmt und somit besonders bei kurzen Verweilzeiten zu (gegenüber einem isothermen Strömungsrohr) verringerten Umsätzen führt.

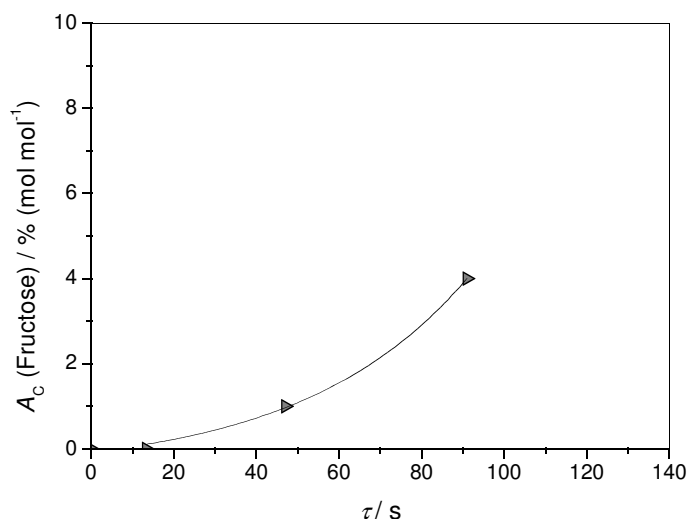


Abb. 6.2: Auf Kohlenstoff bezogene Ausbeute A_C an Fructose bei **150 °C**, 24 MPa, $w_{\text{Gluc},0} = 1 \text{ \% (g g}^{-1}\text{)}$ und Vorheiztemperatur 60 °C. Linie: Trend der Messwerte.

Der Glucoseumsatz steigt bei Temperaturerhöhung auf 250 °C weiter auf bis zu 88 % (bei $\tau = 127 \text{ s}$). Die aus Glucose direkt gebildeten Isomerisierungsprodukte Fructose und Mannose und das Dehydratisierungsprodukt 1,6-Anhydroglucose werden zunächst aufgebaut und dann mit zunehmender Verweilzeit zu kleineren Molekülen wie Ameisensäure, Hydroxyaceton und Glykolaldehyd abgebaut. Daneben wird 5-Hydroxymethylfurfural (5-HMF) aus Glucose, Fructose und eventuell auch Mannose gebildet [Bon-1983]. 1,6-Anhydroglucose bildet entsprechend den Untersuchungen von *Kabyemela et al.* kein 5-HMF [Kab-1999]. Weiterhin entstehen aus den Hexosen über Retro-Aldolreaktionen Erythrose und Glykolaldehyd, sowie Glycerinaldehyd. Erythrose und Glycerinaldehyd werden nur in geringen Mengen gefunden und stellen Zwischenprodukte dar. Erythrose reagiert vermutlich in einer weiteren Retro-Aldolreaktion zu Glykolaldehyd; Glycerinaldehyd dehydratisiert zu Pyruvaldehyd, welcher wiederum zu Milchsäure und Hydroxyaceton reagiert. Die Bildung von Hydroxyaceton als spätes Folgeprodukt zeigt sich daran, dass es erst bei langen Verweilzeiten auftritt.

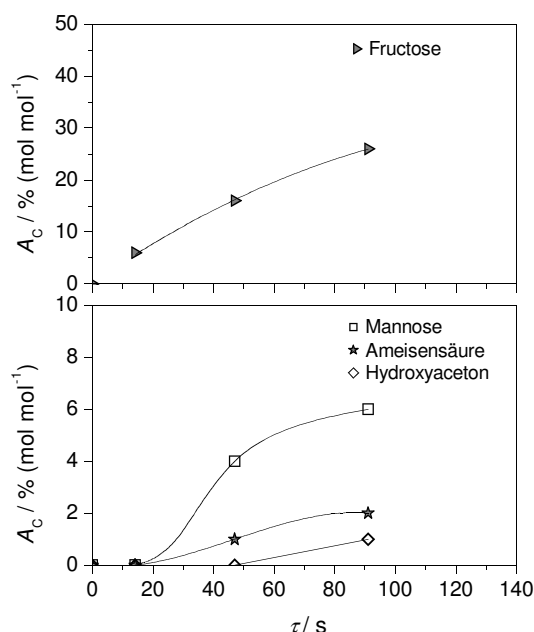


Abb. 6.3: Auf Kohlenstoff bezogene Ausbeuten A_C an Fructose, Mannose, Hydroxyacetone und Ameisensäure bei **200 °C**, 24 MPa und $w_{\text{Gluc},0} = 1 \text{ \% (g g}^{-1}\text{)}$. Vorheizungstemperatur 100 °C. Oberes Diagramm: Hauptprodukte, unteres Diagramm: Produkte in geringer Konzentration. Linien: Trend der Messwerte.

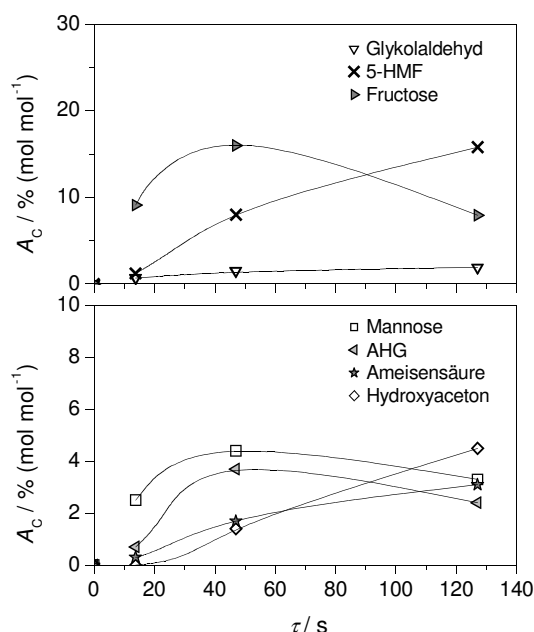


Abb. 6.4: Auf Kohlenstoff bezogene Ausbeuten A_C an hydrothermalen Reaktionsprodukten bei **250 °C**, 24 MPa und $w_{\text{Gluc},0} = 1 \text{ \% (g g}^{-1}\text{)}$. Vorheizungstemperatur 150 °C. AHG = 1,6-Anhydroglucose. Linien: Trend der Messwerte.

Da Vorheizung und Reaktor ähnliche Volumina²¹ (siehe Kapitel 5.1) und damit Verweilzeiten haben, hatte die gewählte Vorheizungstemperatur von 150 °C wahrscheinlich schon einen geringen Umsatz der Glucose zu Fructose gemäß Abb. 6.1 und 6.2 zur Folge. Ein Einfluss der Vorheizungstemperatur wurde an der gleichen Anlage schon von *Berg* festgestellt [Ber-2005]. Dies wurde in Kauf genommen, da sonst der Zulauf zu kalt in den Strömungsrohrreaktor eintreten und eine beträchtliche Strecke des Reaktors dem Aufheizen auf Reaktionstemperatur dienen würde [Ott-2004].

Bei 300 °C bildete sich derart viel festes Braunprodukt, dass es zum Verstopfen der Hochdruckanlage kam und der Versuch noch bei der ersten Verweilzeit von 90 s abgebrochen wurde. Es wurde ein nahezu vollständiger Glucoseumsatz von 99 % beobachtet. Die Kohlen-

²¹ Streng genommen ist der Vorheizung auch die 300 mm lange Verbindungsstrecke (Rohrinnendurchmesser 2 mm) zum Reaktor mit ca. 1 cm³ Volumen zuzuschlagen. Dies verlängert die Verweilzeit bei Vorheizungstemperatur überschlägig auf das 1,5-fache der Reaktor-Verweilzeit.

stoffwiederfindung im Reaktorausgang lag bei diesem Versuch bei nur 30 %, neben der Verluste durch Braunprodukte wurde Gasbildung beobachtet. Vermutlich handelte es sich hierbei hauptsächlich um CH_4 , CO , CO_2 und H_2 (vgl. Kapitel 4.1).

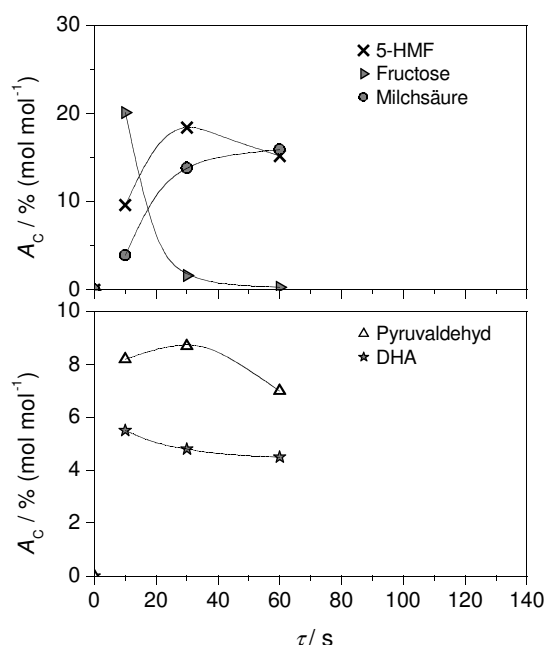


Abb. 6.5: Auf Kohlenstoff bezogene Ausbeuten A_C an Fructose, Milchsäure, Pyruvaldehyd, Dihydroxyaceton (DHA) und 5-HMF bei 300°C , 25 MPa, $w_{\text{Gluc},0} = 1 \text{ \% (g g}^{-1}\text{)}$ und ohne Vorheizung von *Bicker* [Bic-2005]. Linien: Trend der Messwerte.

Von *Bicker* ebenfalls an der Strömungsrohranlage in heißem Hochdruckwasser durchgeführte Untersuchungen gehen überwiegend von Fructose als Edukt aus, Glucose wurde lediglich als Stichprobe bei 300°C ohne Salzzusatz bei 25 MPa und kürzeren Verweilzeiten untersucht [Bic-2005]. Die erhaltenen Umsätze in Abb. 6.1 zeigen für lange Verweilzeiten nahezu vollständige Abreaktion der Glucose und die entsprechenden Produktausbeuten in Abb. 6.5 setzen die bei 250°C beobachteten Trends schlüssig fort: Fructose wird mit zunehmender Verweilzeit abgebaut, vor allem zu Gunsten von 5-HMF und Milchsäure. 5-HMF und der bei 250°C nur in Spuren gebildete Pyruvaldehyd stellen Zwischenprodukte dar, die bei langer Verweilzeit wieder abgebaut werden.

Die Bildung von Dihydroxyaceton wurde bei den eigenen Untersuchungen im Gegensatz zu den Ergebnissen von *Bicker* nicht in signifikanten Mengen beobachtet. Da Ameisensäure und

Dihydroxyacetone in der HPLC-Analytik bei der von *Bicker* gewählten HPLC-Säulentemperatur von 50 °C gleichzeitig eluieren, könnte es sich dabei auch um Ameisensäure gehandelt haben, deren Existenz in den aktuellen Untersuchungen mit ¹H-NMR-Aufnahmen bestätigt werden konnte. Mannose, 1,6-Anhydroglucose, Glykolaldehyd und Glykolsäure wurden von *Bicker* nicht analysiert, könnten aber trotzdem entstanden sein. Formaldehyd lag bei den gewählten HPLC-Analysebedingungen im Chromatogramm unter Ameisensäure bzw. Dihydroxyacetone und könnte somit ebenfalls gebildet worden sein.

Versuche in der Differentialkreislaufreaktoranlage

Den Messungen im Strömungsrohr schlossen sich aus zuvor genannten Gründen Experimente bei kürzeren Verweilzeiten und höheren Temperaturen im Differentialkreislaufreaktor an. Es sei an dieser Stelle noch einmal darauf hingewiesen, dass die mit beiden Reaktortypen erhaltenen zeitlichen Umsatz- und Ausbeuteverläufe nicht direkt verglichen werden können und einer unterschiedlichen kinetischen Auswertung bedürfen.

Im unterkritischen Bereich ist der Druckeinfluss im allgemeinen gering (siehe Kapitel 6.1.2). Daher sind Ergebnisse bei 420 °C und 34 MPa mit solchen bei unterkritischen Temperaturen und 24 MPa kombiniert. Wie in Abb. 6.6 - 6.7 illustriert, nimmt der Glucoseumsatz rasch mit der Temperatur zu und erreicht bei 350 °C schon bei der kürzesten Verweilzeit von 6 s über 90 %. Bei 420 °C liegt im gesamten Verweilzeitfenster von 4 - 15 s fast vollständiger Glucoseumsatz von $\geq 99\%$ vor, wobei mit zunehmender Verweilzeit noch ein leichter Anstieg von 99,3 auf 99,8 % Umsatz festzustellen ist.

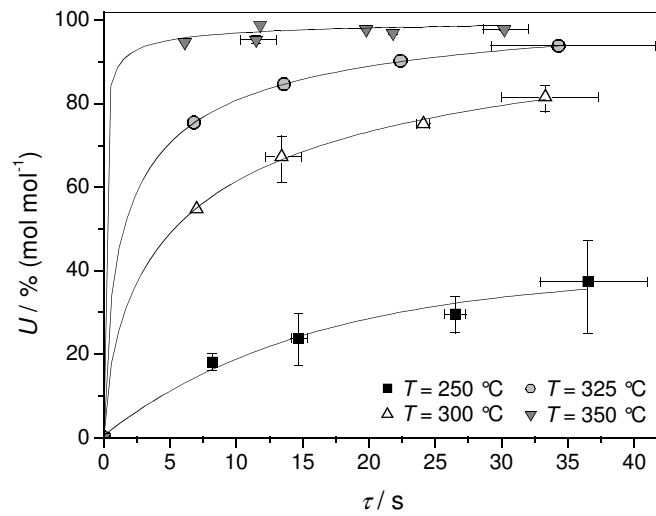


Abb. 6.6: Umsatz an Glucose bei 250 - 350 °C, 24 MPa und $w_{\text{Gluc},0} = 0,3 \text{ \% (g g}^{-1}\text{)}$ in Abhängigkeit von der Verweilzeit. Linien: Trend der Messwerte.

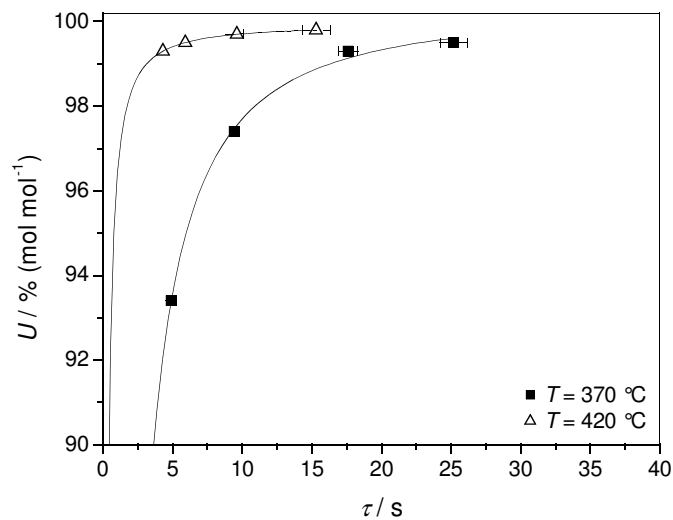


Abb. 6.7: Umsatz an Glucose bei 370 °C, 24 MPa / 420 °C, 34 MPa und $w_{\text{Gluc},0} = 0,3 \text{ \% (g g}^{-1}\text{)}$ in Abhängigkeit von der Verweilzeit. Die Ordinate ist aufgespreizt. Linien: Trend der Messwerte.

Der Einfluss der Temperatur auf die Bildung der einzelnen Reaktionsprodukte wird im Folgenden aufgezeigt. Als tiefste Temperatur wurde ausgehend von den Vorversuchen im Strömungsrohr 250 °C untersucht. Abb. 6.8 zeigt bei dieser Temperatur als Hauptprodukte Fructose, Glykolaldehyd und 5-HMF. Die Isomerisierungsprodukte Fructose und Mannose bilden sich rasch und bleiben dann im untersuchten Verweilzeitfenster von 8 - 40 s konstant; die Dehydratisierungsprodukte 5-HMF und 1,6-Anhydroglucose entstehen erst im Laufe der Reaktion.

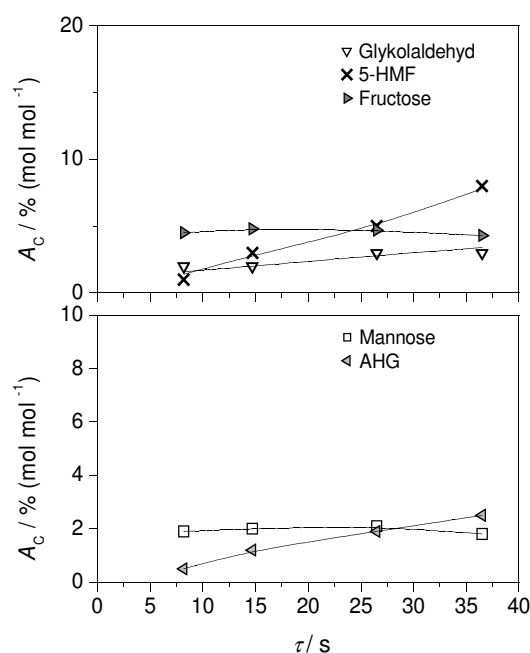


Abb. 6.8: Auf Kohlenstoff bezogene Ausbeuten A_C an hydrothermalen Abbauprodukten bei 250 °C, 24 MPa und $w_{\text{Gluc},0} = 0,3 \text{ \% (g g}^{-1}\text{)}$ in Abhängigkeit von der Verweilzeit. AHG = 1,6-Anhydroglucose. Linien: Trend der Messwerte.

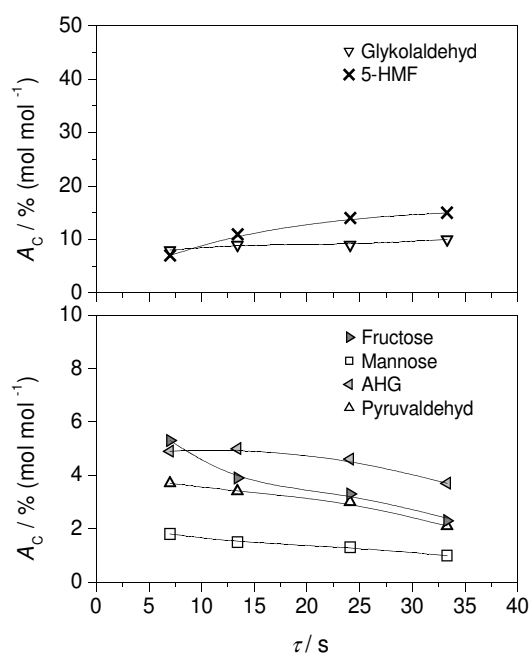


Abb. 6.9: Auf Kohlenstoff bezogene Ausbeuten A_C an hydrothermalen Abbauprodukten bei 300 °C, 24 MPa und $w_{\text{Gluc},0} = 0,3 \text{ \% (g g}^{-1}\text{)}$ in Abhängigkeit von der Verweilzeit. Linien: Trend der Messwerte.

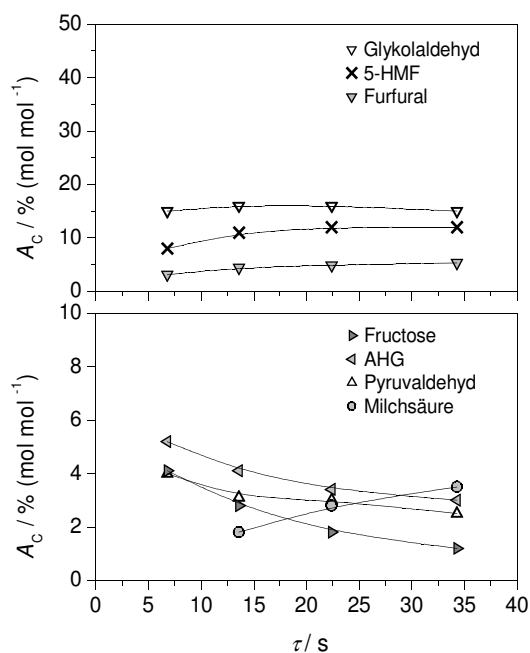


Abb. 6.10: Auf Kohlenstoff bezogene Ausbeuten A_C an hydrothermalen Abbauprodukten bei 325 °C, 24 MPa und $w_{\text{Gluc},0} = 0,3 \text{ \%}$ (g g⁻¹) in Abhängigkeit von der Verweilzeit.

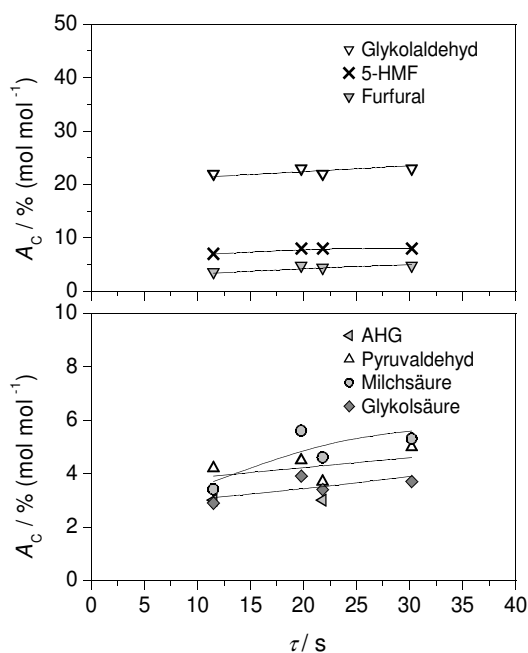


Abb. 6.11: Auf Kohlenstoff bezogene Ausbeuten A_C an hydrothermalen Abbauprodukten bei 350 °C, 24 MPa und $w_{\text{Gluc},0} = 0,3 \text{ \%}$ (g g⁻¹) in Abhängigkeit von der Verweilzeit.

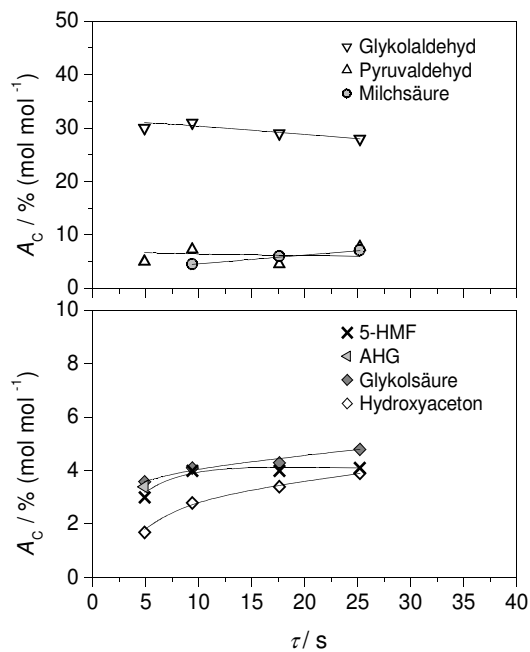


Abb. 6.12: Auf Kohlenstoff bezogene Ausbeuten A_C an hydrothermalen Abbauprodukten bei 370 °C, 24 MPa und $w_{\text{Gluc},0} = 0,3 \text{ \%}$ (g g⁻¹) in Abhängigkeit von der Verweilzeit.

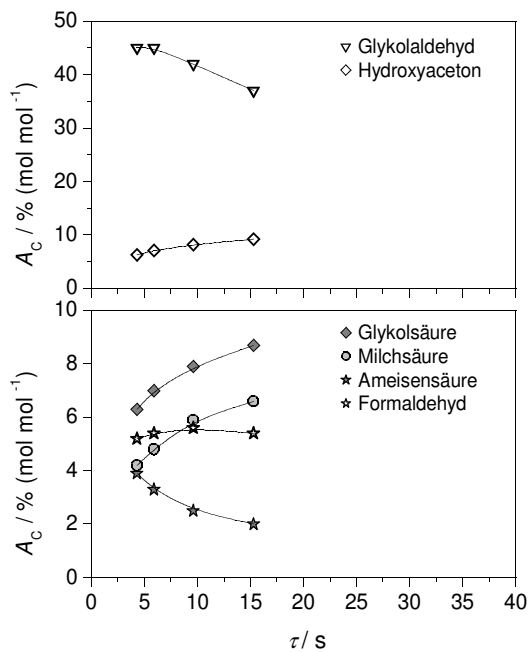


Abb. 6.13: Auf Kohlenstoff bezogene Ausbeuten A_C an hydrothermalen Abbauprodukten bei 420 °C, 34 MPa und $w_{\text{Gluc},0} = 0,3 \text{ \%}$ (g g⁻¹) in Abhängigkeit von der Verweilzeit.

Die Ausbeuteverläufe in den Abb. 6.9 - 6.14 zeigen tendenziell den zuvor beobachteten Abbau von hochmolekularen Produkten mit steigender Temperatur und Verweilzeit zu Gunsten von niedermolekularen Produkten. So wird ab 300 °C Fructose mit zunehmender Verweilzeit abgebaut und findet sich bei 350 °C wie auch Mannose und 1,6-Anhydroglucose nur noch in geringen Mengen oder gar Spuren. 5-HMF wird bis 300 °C mit steigender Verweilzeit aufgebaut und nimmt ab 325 °C wieder ab. Furfural entsteht im mittleren Temperaturbereich von 325 und 350 °C mit bis zu 5 % (mol mol⁻¹).

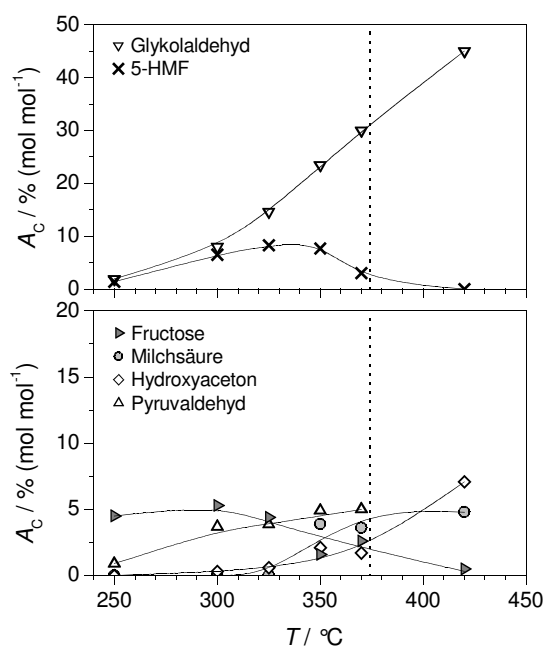


Abb. 6.14: Auf Kohlenstoff bezogene Ausbeute ausgewählter hydrothormaler Abbauprodukte bei 24 MPa ($T < 374$ °C) / 34 MPa ($T > 374$ °C), $w_{\text{Gluc},0} = 0,3$ % (g g⁻¹) und 5 - 8 s in Abhängigkeit von der Temperatur. Durchgezogene Linien: Trend der Messwerte, gepunktete Linie: kritische Temperatur 374 °C.

Als dominierendes niedermolekulares Abbauprodukt findet sich im gesamten untersuchten Temperaturbereich Glykolaldehyd. Bei unterkritischen Temperaturen nimmt die Glykolaldehydausbeute mit der Temperatur von 2 % (mol mol⁻¹) bei 250 °C auf 30 % (mol mol⁻¹) bei 370 °C stark zu, bleibt aber jeweils relativ konstant über den gesamten Zeitbereich von 4 - 35 s. Erst im überkritischen Bereich²², bei 420 °C, zeigt sich eine deutliche Abnahme mit der Verweilzeit. Hier wird Glykolaldehyd vermutlich zu CH₄, CO, CO₂ und H₂ vergast, eine

²² Da bei 400 °C im Anlagenbetrieb stärkere Temperatur- und Druckschwankungen auftraten, wurden nur bei 420 °C Messungen durchgeführt.

Analyse der gebildeten Reaktionsgase in der Online-Gasanalytik scheiterte an zu geringen Gasflüssen.

Mit geringen Ausbeuten werden im unterkritischen Bereich weitere C₁- bis C₃-Körper gebildet: Pyruvaldehyd, Milchsäure, Hydroxyaceton, Glykolsäure, Ameisensäure (in Spuren) und Formaldehyd (in Spuren). Im überkritischen Bereich nehmen diese für Hydroxyaceton und Glykolsäure auf bis 9 % (mol mol⁻¹) deutlich zu. Die beobachtete Zunahme an Hydroxyaceton, Glykolsäure und Milchsäure mit der Verweilzeit bei 370 und 420 °C mag auf den ersten Blick verwundern, da diesen zunächst kein mit der Verweilzeit abnehmendes Produkt oder Edukt als Präkursor zugeordnet werden kann. Allerdings konnten nicht alle gebildeten Produkte im HPLC-Chromatogramm identifiziert werden und die Kohlenstoffbilanzen zeigen im schlechtesten Fall bis zu 37 % Kohlenstoff in nicht erfassten Produkten auf (siehe Anhang E bei 370 °C). Somit erklärt sich der Aufbau an Hydroxyaceton, Glykolsäure und Milchsäure aus dem Abbau von nicht identifizierten Substanzen. Milchsäure verhält sich im untersuchten Verweilzeitbereich stabil, die typischen Abbauprodukte Acetaldehyd und Acrylsäure werden höchstens in Spuren gefunden. Daneben finden sich bei überkritischer Temperatur Formaldehyd und Ameisensäure als Reaktionsprodukte. Milchsäure könnte auch schon bei Temperaturen unter 325 °C entstanden sein, da geringere Mengen Milchsäure, wie in Kapitel 5.3 angesprochen, im HPLC-Chromatogramm von dem Signal der 1,6-Anhydroglucose verdeckt werden.

Insgesamt stehen die experimentellen Ergebnisse qualitativ in guter Übereinstimmung zur Literatur (siehe Kapitel 4.1.1), auch wenn die Produktzusammensetzung im Detail abweicht. So wurden z. B. wenig Lävulinsäure, Erythrose, Dihydroxyaceton, Glycerinaldehyd, Acetaldehyd und Essigsäure gefunden (siehe Messwerte in Anhang E). In der Literatur beschriebene Experimente wurden allerdings auch bei anderen Drücken, Verweilzeiten oder Konzentrationen durchgeführt.

Kohlenstoffbilanz

Ein Vergleich der Kohlenstoffbilanzen bei Versuchen in der Strömungsrohranlage von 150 - 250 °C (siehe Anhang E) zeigt bei kurzer Verweilzeit und tiefer Temperatur ein gute

Kohlenstoffwiederfindung um 99 % im Reaktorausstrag, bei langer Verweilzeit und vor allem hoher Temperatur deutliche Kohlenstoffverluste (54 % C-Wiederfindung bei 250 °C und 127 s). Diese sind auf die Bildung von nicht quantifizierten Nebenprodukten zurückzuführen. Zum einen wurden mit der verwendeten HPLC-Analytik zwar Hauptprodukte, aber nicht alle Produkte geringerer Konzentration quantifiziert. Zum anderen tritt besonders bei langen Verweilzeiten als Nebenreaktion die literaturbekannte Bildung von polymeren (wegen ihrer Farbe so benannten) Braunprodukten unbekannter Struktur, auch als Huminstoffe bezeichnet, auf [Kus-1990]. Diese wurden ebenfalls nicht quantifiziert. Entnommene Reaktorproben waren gelbbraun gefärbt und stark getrübt.

Die Kohlenstoffbilanzen schließen bei der Differentialkreislaufreaktoranlage ebenfalls am besten (86 - 94 %) bei der tiefsten Temperatur 250 °C, wo geringe Umsätze vorliegen und wenig Produkte gebildet werden. Dann werden sie bis 350 °C zunehmend schlechter erfüllt (61 - 67 % bei 350 °C) und nehmen schließlich bei 420 °C wieder auf 72 - 81 % zu. Diese Zunahme mit der Temperatur ist vermutlich darin begründet, dass bei 420 °C keine Braunprodukte mehr gebildet werden und nicht identifizierte Zwischenprodukte vermehrt zu quantitativ erfassten Produkten abgebaut werden.

Zu Verlusten in der Kohlenstoffbilanz führten im Einzelnen:

- < 420 °C Bildung von festen und flüssigen polymeren Braunprodukten
- > 300 °C Bildung von gasförmigen Abbauprodukten wie CO und CO₂
- > 200 °C konnten im HPLC Chromatogramm nicht alle gebildeten flüssigen Reaktionsprodukte identifiziert werden.

Zum letzten Punkt ist anzumerken, dass die Signalhöhen der einzelnen unbekannten Produkte im Chromatogramm zwar deutlich niedriger als die der Hauptprodukte waren, jedoch die Vielzahl der gebildeten unbekannten Produkte sicherlich zu signifikanten Verlusten in der Kohlenstoffbilanz beiträgt.

6.1.2 Druckeinfluss

Eine Druckerhöhung auf 34 MPa ergibt **bei unterkritischen Temperaturen** keine signifikanten Änderungen von Umsatz oder Ausbeuten. Dies ist exemplarisch an den Verläufen von Umsatz und Glykolaldehydausbeute bei 300 und 370 °C in Abb. 6.15 und 6.16 verdeutlicht.

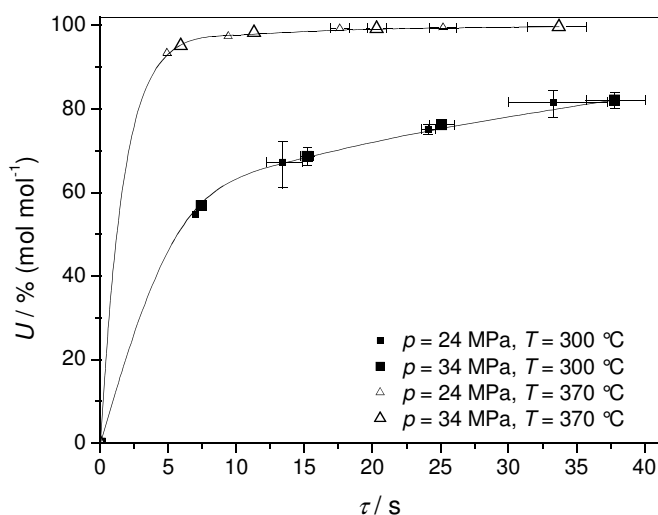


Abb. 6.15: Umsatz an Glucose bei 24 (kleine Symbole) / 34 MPa (große Symbole) und $w_{\text{Gluc},0} = 0,3 \text{ \% (g g}^{-1}\text{)}$ in Abhängigkeit von Verweilzeit und Temperatur. Linien: Trend der Messwerte.

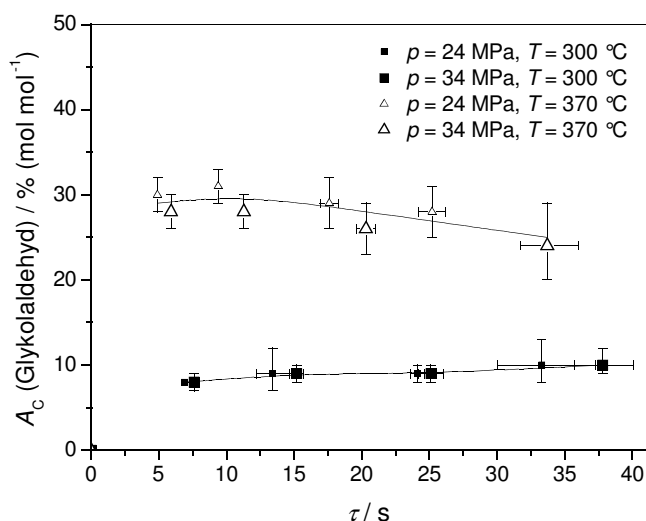


Abb. 6.16: Auf Kohlenstoff bezogene Ausbeuten A_c an Glykolaldehyd bei 24 (kleine Symbole) / 34 MPa (große Symbole) und $w_{\text{Gluc},0} = 0,3 \text{ \% (g g}^{-1}\text{)}$ in Abhängigkeit von Verweilzeit und Temperatur. Linien: Trend der Messwerte.

Daher sind trotz unterschiedlicher Drücke Ergebnisse bei unterkritischer Temperatur und 24 MPa direkt vergleichbar mit Experimenten bei überkritischer Temperatur und 34 MPa.

Bei überkritischer Temperatur wurden unter Inkaufnahme von stark schwankenden Betriebsgrößen wie Temperatur, Druck und Massenflüssen einzelne Messpunkte bei 26 - 33 MPa aufgenommen (siehe Anhang E). Hier sollte eine Druckvariation aufgrund der damit verbundenen wesentlich stärkeren Dichteveränderungen größere Effekte als bei unterkritischen Bedingungen erzielen. Entgegen den Erwartungen wurde aber kein ausgeprägter Druckeinfluss auf die Ausbeuten und den Umsatz festgestellt.

6.1.3 Einfluss der Feedkonzentration

Auch eine Variation der Eduktkonzentration an Glucose von 0,3 auf 0,8 % (g g^{-1}) zeigte keine ausgeprägten Änderungen von Umsatz und Produktausbeuten, stellvertretend in Abb. 6.17 an den Umsatzverläufen bei 250 °C und 24 MPa gezeigt. Die entsprechenden Produktausbeuten bei 0,8 % (g g^{-1}) Massenanteil Glucose sind in Anhang E aufgeführt.

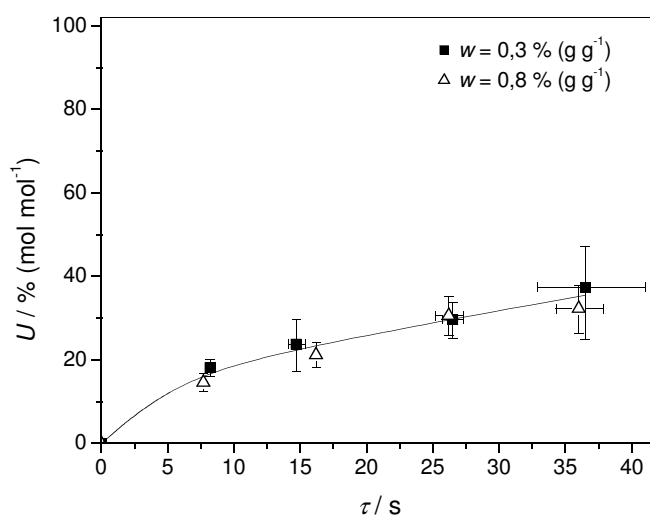


Abb. 6.17: Umsatz an Glucose bei 250 °C, 24 MPa, $w_{\text{Gluc},0} = 0,3$ und $0,8 \%$ (g g^{-1}) in Abhängigkeit von der Verweilzeit. Linie: Trend der Messwerte.

6.1.4 Salzeinfluss von Zinksulfat

Von *Bicker* in heißem Hochdruckwasser mit Salzzusatz 400 ppm (g g^{-1}) ZnSO_4 bei 200 - 300 °C, 25 MPa und $w_{\text{Gluc},0} = 1,0 \%$ (g g^{-1}) in der **Strömungsrohranlage** durchgeführte Untersuchungen sind im Folgenden kurz dargestellt [Bic-2005]. Da eine Druckvariation bei unterkritischen Bedingungen im Allgemeinen keinen signifikanten Einfluss zeigt (siehe Kapitel 6.1.2), können sie mit den eigenen Experimenten bei 24 MPa verglichen werden. Die Zugabe von ZnSO_4 bei unterkritischen Temperaturen beschleunigt drastisch den Glucoseabbau (siehe Abb. 6.18) und katalysiert in beeindruckendem Maße die Bildung von Milchsäure (siehe Abb. 6.19). Zudem fördert es sowohl die Isomerisierung zu Fructose als auch deren Abreaktion zu Folgeprodukten. Nach *Ott* ist vermutlich das Kation Zn^{2+} und nicht das Anion für katalytische Effekte verantwortlich [Ott-2005].

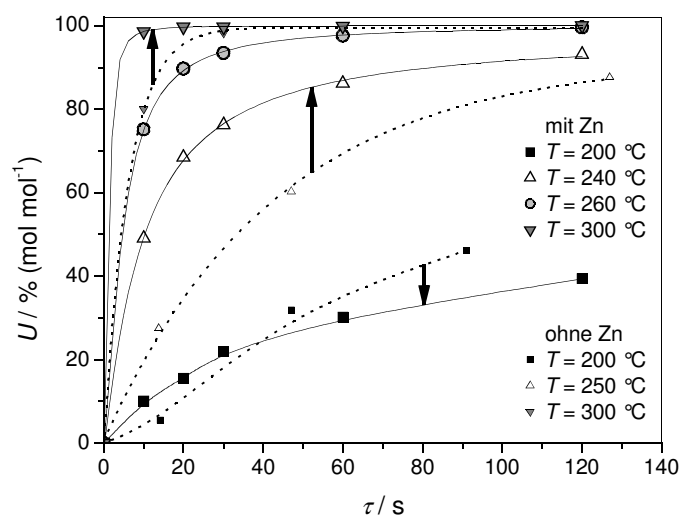


Abb. 6.18: Umsätze bei Zugabe von 400 ppm (g g^{-1}) ZnSO_4 , 25 MPa und $w_{\text{Gluc},0} = 1 \%$ (g g^{-1}) (große Symbole) in Abhängigkeit von Temperatur und Verweilzeit. Zum Vergleich sind Umsätze ohne Salzzusatz bei 24 MPa (kleine Symbole) eingetragen. Linien: Trend der Messwerte, Pfeile: Veränderung durch Salzzugabe.

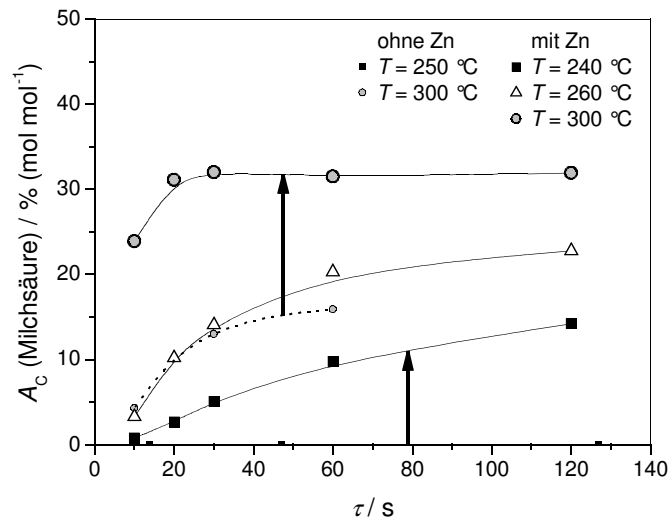


Abb. 6.19: Milchsäureausbeuten bei Zugabe von 400 ppm (g g^{-1}) ZnSO_4 , 25 MPa und $w_{\text{Gluc},0} = 1\%$ (g g^{-1}) (große Symbole) in Abhängigkeit von Temperatur und Verweilzeit. Messungen ohne Salzzusatz bei 24 MPa (kleine Symbole) sind zum Vergleich eingetragen. Linien: Trend der Messwerte, Pfeile: Veränderung durch Salzzugabe. Bei 250 °C bilden sich ohne Zinksalzzusatz keine signifikanten Mengen Milchsäure.

Auch bei den Versuchen mit ZnSO_4 -Zusatz schließen die Kohlenstoffbilanzen sehr schlecht: bei 300 °C und 120 s werden nur 37 % Kohlenstoffwiederfindung erreicht.

6.2 Oxidativer Abbau von Glucose

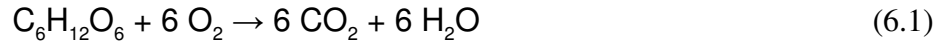
Es wurden in der **Differentialkreislaufreaktoranlage** folgende Versuchsbedingungen untersucht:

- Temperaturvariation 250 - 480 °C in 20 - 50 °C Schritten
- Verweilzeitvariation 2 - 35 s in Abhängigkeit von den durch Druck und Temperatur gegebenen Dichten
- Druck 24 MPa bei unterkritischen Temperaturen, 35 MPa bei überkritischen Temperaturen
- Variation des Massenanteils Glucose $w_{\text{Gluc},0} = 0,20$ bis 1,2 % (g g^{-1}) bei unterkritischen Temperaturen
- Sauerstoffzugabe stöchiometrisch zu einer Totaloxidation der Glucose $w_{\text{O}_2,0} = 0,21 - 1,3$ % (g g^{-1}) in Abhängigkeit vom Glucosemassenanteil $w_{\text{Gluc},0}$
- Salzzugabe 120 ppm (g g^{-1}) ZnSO_4 bei 300 / 325 °C und 24 / 33 MPa.

Da vorrangig die Untersuchung einer Totaloxidation des eingesetzten organischen Edukts von Interesse war, wurde die zugeführte Sauerstoffmenge zur Aufrechterhaltung eines stöchiometrischen Sauerstoffangebots an die Variation der Glucosemenge gekoppelt. Eine erhöhte Glucosekonzentration zog damit auch eine entsprechend erhöhte Sauerstoffkonzentration nach sich. Umsätze wurden auf Glucose bezogen, da diese in der praktischen Ausführung der Experimente leicht unterstöchiometrisch (Faktor 0,99) vorlag. Wie schon bei den hydrothermalen Experimenten erfolgten wegen instabilem Anlagenverhaltens Versuche bei überkritischen Temperaturen meist bei 35 MPa. Wegen der im hydrothermalen Experiment gemessenen vergleichsweise geringen Änderungen von Umsatz und Ausbeuten wurde auf eine Verweilzeitvariation bei 420 °C verzichtet. Bei Temperaturen über 420 °C konnte aufgrund der in Kapitel 6.1 erwähnten anlagentechnischen Beschränkungen (begrenzte Heizleistungsübertragung) keine Verweilzeitvariation erfolgen.

6.2.1 Temperatur- und Verweilzeiteinfluss

Die Oxidation von Glucose **in unterkritischem Wasser** unter stöchiometrischem Sauerstoffzusatz für eine Totaloxidation nach Gl. (6.1) ergab neben den gasförmigen Produkten CO und CO₂ eine Vielzahl von flüssigen oder gelösten Produkten.



Von diesen wurden Ameisensäure, Essigsäure, Glykolsäure, Glykolaldehyd, Bernsteinsäure, Fructose und 5-HMF identifiziert und via HPLC quantifiziert. Die hydrothermalen Produkte Milchsäure, Furfural, Pyruvaldehyd, Hydroxyaceton, Formaldehyd und Mannose wurden nur in geringen Mengen oder gar Spuren gefunden.

Erstaunlicherweise zeigte ein Vergleich mit den Messungen ohne Sauerstoff aus Kapitel 6.1, dass die Anwesenheit von Sauerstoff bei unterkritischen Bedingungen keinen Einfluss auf die umgesetzte Glucosemenge hat (siehe Abb. 6.20). Als wichtiges Ergebnis erschließt sich somit, dass **Glucose sich zunächst rein hydrothermal zu Abbauprodukten zersetzt und erst diese dann mit Sauerstoff reagieren**.

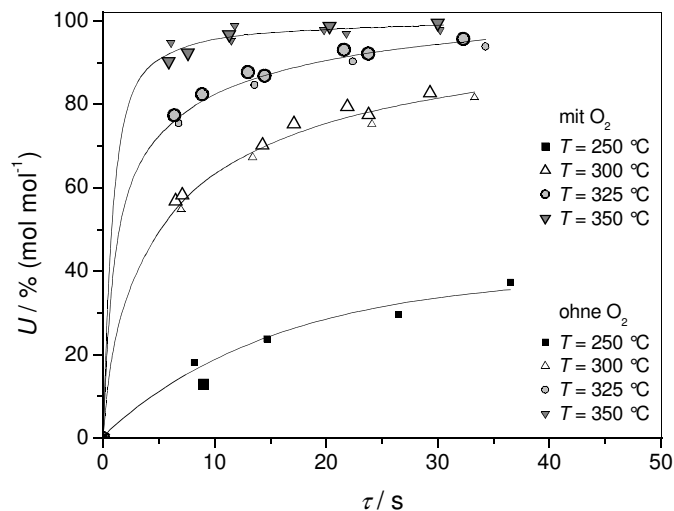


Abb. 6.20: Einfluss von Sauerstoff auf den Glucoseumsatz bei 24 MPa, $w_{\text{Gluc},0} = 0,3 \text{ \% (g g}^{-1}\text{)}$ und $w_{\text{O}_2,0} = 0,3 \text{ \% (g g}^{-1}\text{)}$ in Abhängigkeit von Verweilzeit und Temperatur. Große Symbole: Experimente mit Sauerstoff, kleine Symbole: hydrothermale Experimente, Linien: Trend der Messwerte.

Prinzipiell denkbar wäre auch, dass Glucose doch direkt mit Sauerstoff reagiert und dabei gebildete Zwischenprodukte den parallel erfolgenden hydrothermalen Abbau hemmen. Es ist jedoch unwahrscheinlich, dass sich die Reaktionsgeschwindigkeiten einer solchen direkten Oxidation und einer parallel verlaufenden, entsprechend gehemmten hydrothermalen Abbaureaktion mit der Temperatur derart gleichförmig verändern, dass die resultierende Gesamtreaktion jeweils genau der reinen, ungehemmten hydrothermalen Abbaureaktion entspricht. Die gute Übereinstimmung der Umsatzverläufe bei vier verschiedenen Temperaturen und über einen Temperaturbereich von 100 °C weist somit sehr deutlich auf eine rein hydrothermale Abreaktion der Glucose in den ersten Reaktionsschritten hin.

Im Gegensatz zum Umsatz ändern sich die Abbauprodukte bei stöchiometrischer Sauerstoffzugabe drastisch. Ein Vergleich von Abb. 6.21 - 6.24 mit den Messungen ohne Sauerstoff zeigt, dass, wenn auch teilweise gleiche Produkte gebildet werden, diese in vollkommen unterschiedlichen Mengen entstehen. In Sauerstoffanwesenheit werden keine 1,6-Anhydroglucose und wenig 5-HMF gebildet, die Ausbeuten an Glykolaldehyd sind drastisch reduziert und es finden sich hohe Ausbeuten organischer Säuren, vor allem von Ameisensäure. CO₂ wird im gesamten vermessenen Temperaturbereich als Hauptprodukt gefunden. Als oxidatives Endprodukt nimmt seine Ausbeute mit Temperatur und Verweilzeit deutlich zu. Bei 300 und 325 °C ist Ameisensäure das zweithäufigste Produkt, bei Temperaturen von 350 und 370 °C Kohlenmonoxid. Während bei 300 und 325 °C die Ausbeute an CO mit der Verweilzeit im untersuchten Zeitraum zunimmt, weisen die Verläufe bei 350 und 370 °C ein leichtes Maximum auf. CO reagiert hier über direkte Oxidation zum Endprodukt CO₂ weiter. Die Konvertierungsreaktion mit Wasser zu CO₂ und H₂ ist nach Kapitel 4.4 bei den untersuchten Bedingungen vernachlässigbar. Essigsäure, Glykolsäure sowie Glykolaldehyd werden in etwa der gleichen Größenordnung gebildet. Bei kurzen Verweilzeiten und niedrigen Temperaturen wurde mehr Glykolaldehyd gefunden, zu längeren Verweilzeiten hin waren die Ausbeuten an Glykolsäure und Essigsäure höher. Nur mit relativ geringen Ausbeuten von jeweils $\leq 5 \text{ \% (mol mol}^{-1}\text{)}$ entstehen Bernsteinsäure, Fructose und 5-HMF. Die Ausbeuten bei den anderen Eduktkonzentrationen $w_{\text{Gluc},0} = 0,2, 0,8 \text{ und } 1,2 \text{ \% (g g}^{-1}\text{)}$ finden sich in Anhang E.

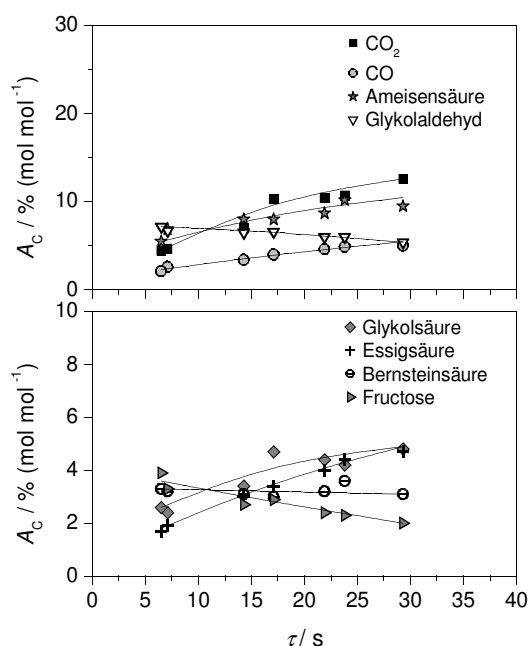


Abb. 6.21: Auf Kohlenstoff bezogene Ausbeuten A_C an Produkten des oxidativen Glucoseabbaus bei 300 °C, 24 MPa, $w_{\text{Gluc},0} = 0,3 \text{ \% (g g}^{-1}\text{)}$ und $w_{\text{O}_2,0} = 0,3 \text{ \% (g g}^{-1}\text{)}$ in Abhängigkeit von der Verweilzeit. Die Ausbeuteachsen sind gespreizt.

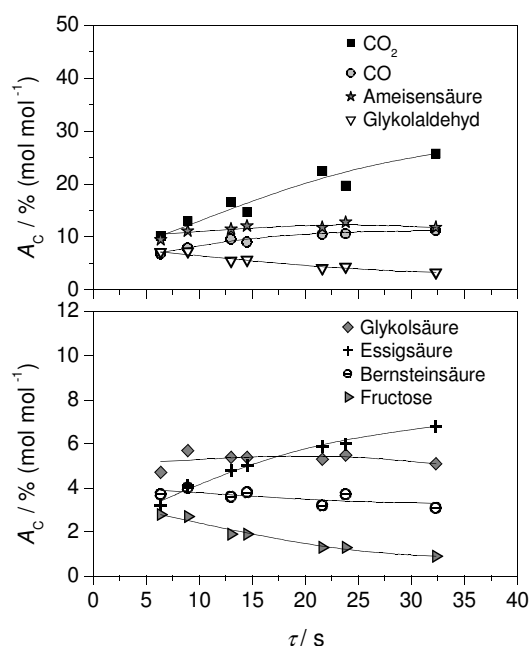


Abb. 6.22: Auf Kohlenstoff bezogene Ausbeuten A_C an Produkten des oxidativen Glucoseabbaus bei 325 °C, 24 MPa, $w_{\text{Gluc},0} = 0,3 \text{ \% (g g}^{-1}\text{)}$ und $w_{\text{O}_2,0} = 0,3 \text{ \% (g g}^{-1}\text{)}$ in Abhängigkeit von der Verweilzeit. Die obere Ausbeuteachse ist gespreizt.

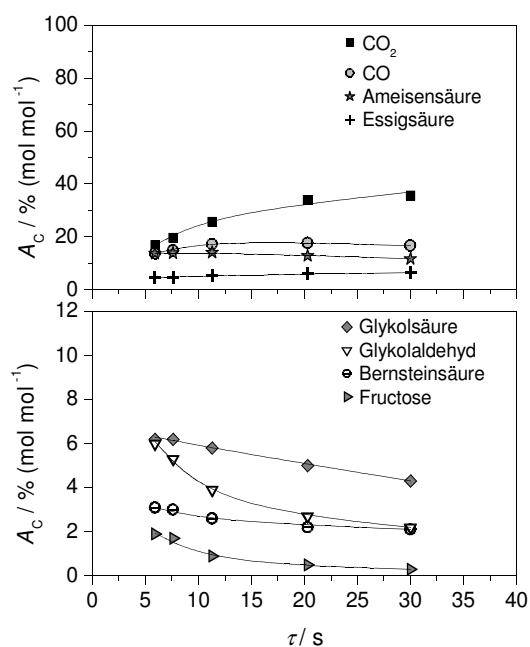


Abb. 6.23: Auf Kohlenstoff bezogene Ausbeuten A_C an Produkten des oxidativen Glucoseabbaus bei 350 °C, 24 MPa, $w_{\text{Gluc},0} = 0,3 \text{ \% (g g}^{-1}\text{)}$ und $w_{\text{O}_2,0} = 0,3 \text{ \% (g g}^{-1}\text{)}$ in Abhängigkeit von der Verweilzeit.

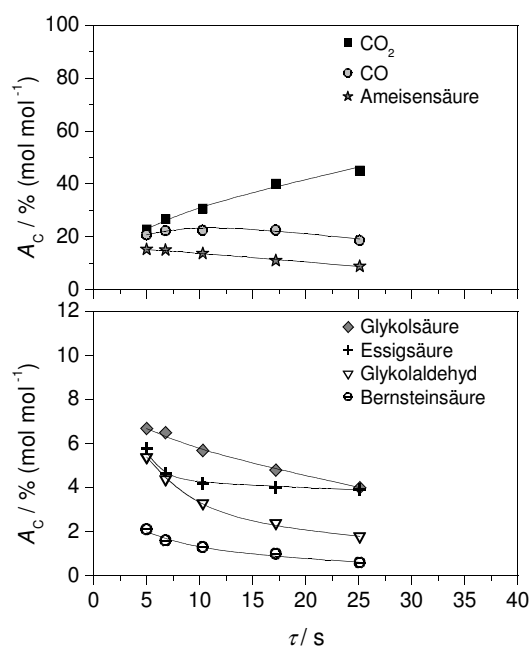


Abb. 6.24: Auf Kohlenstoff bezogene Ausbeuten A_C an Produkten des oxidativen Glucoseabbaus bei 370 °C, 24 MPa, $w_{\text{Gluc},0} = 0,3 \text{ \% (g g}^{-1}\text{)}$ und $w_{\text{O}_2,0} = 0,3 \text{ \% (g g}^{-1}\text{)}$ in Abhängigkeit von der Verweilzeit.

Im überkritischen Bereich erfolgt ab 420 °C praktisch vollständiger Glucoseabbau. Spuren von Glucose sind allerdings auch noch bei 480 °C zu finden; der Umsatz wird hier nach 4,2 s auf 99,96 % abgeschätzt. Wie zu erwarten, nehmen mit steigender Temperatur die Ausbeuten an den niedermolekularen Abbauprodukten der Flüssigphase zugunsten von CO₂ und CO ab (siehe Abb. 6.25). Die Ausbeuten an CO nehmen zunächst mit der Temperatur leicht zu und ab 450 °C zugunsten von CO₂ auf bis zu 18 % (mol mol⁻¹) ab. In geringen Mengen ist bei überkritischen Temperaturen analog den in Kapitel 4.2 geschilderten Oxidationsexperimenten von *Holgate et al.* vermutlich auch Methan und Wasserstoff entstanden. In der Gasanalytik wurden bei den eigenen Versuchen 3 - 6 % (L L⁻¹) unbekanntes Gas festgestellt. Nach Kapitel 4.4 werden Methan und Wasserstoff bei den untersuchten Temperaturen und Verweilzeiten nur langsam oxidiert und könnten die Differenz zwischen 100 % (L L⁻¹) und der Summe der detektierten Gasvolumenanteile an CO, CO₂ und O₂ erklären.

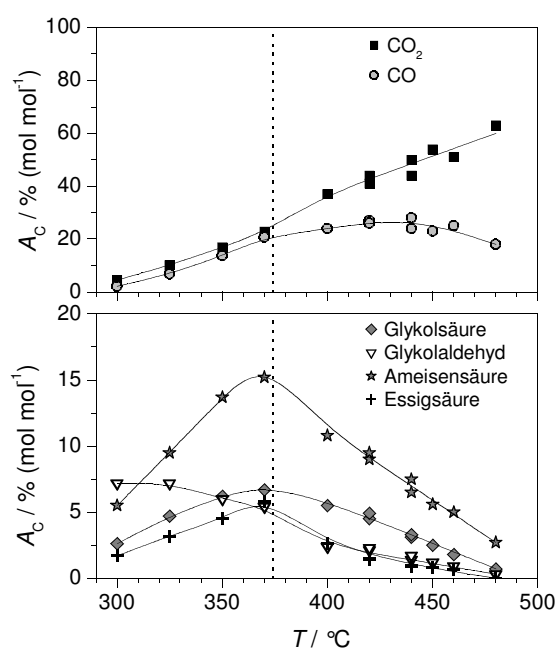


Abb. 6.25: Auf Kohlenstoff bezogene Ausbeute ausgewählter oxidativer Abbauprodukten bei 24 MPa ($T < 374$ °C) / 35 MPa ($T > 374$ °C), $w_{\text{Gluc},0} = 0,3$ % (g g⁻¹), stöchiometrischem Sauerstoffzusatz und 4 - 7 s in Abhängigkeit von der Temperatur. Durchgezogene Linien: Trend der Messwerte, gepunktete Linie: kritische Temperatur 374 °C.

Ergebnisse der bei niedrigeren Temperaturen und Drücken vermessenen nassoxidativen Glucosezersetzung von *Olson* konnten nicht bestätigt werden (siehe Kapitel 4.2.1). Weder wurden oxidierte Produkte mit Kohlenhydratgrundgerüst wie Gluconsäure, noch Hinweise auf

die Existenz einer dem hydrothermalen Abbau konkurrierenden oxidativen Abbaureaktion gefunden. Sehr wohl fanden sich aber von *Quitain et al.* und *Calvo* und *Vallejo* als Abbauprodukte erwähnte Säuren wie Ameisensäure, Essigsäure, Glykolsäure, Milchsäure und Bernsteinsäure. Ein Vergleich mit den bei Oxidationsversuchen in überkritischem Wasser bei ähnlichen Verweilzeiten von *Holgate et al.* bestimmten Produktmengen in Anhang F zeigt eine nur mäßige Übereinstimmung der Ausbeuten A_{py} für CO_2 , CO und Essigsäure. Dies könnte unter anderem am unterschiedlichen Reaktortyp liegen. *Holgate et al.* verwendeten ein Strömungsrohr; die aktuellen Messungen hingegen wurden in einem Differentialkreislaufreaktor durchgeführt. Wie bereits erwähnt bedürfen im Strömungsrohr gemessene Konzentrationsverläufe einer anderen kinetischen Auswertung und können nicht direkt verglichen werden. Des Weiteren verwendeten *Holgate et al.* im Gegensatz zu den in dieser Arbeit vorgestellten Messungen eine Vorheizung für die zugeführte Glucoselösung. Die Verweilzeiten in der Vorheizung könnten entsprechend der Längen- und Durchmesserangaben im Sekundenbereich gelegen haben und somit vor allem bei höheren Reaktortemperaturen schon zu merklichem hydrothermaletem Glucoseabbau geführt haben. Der Umsatz an Glucose war sowohl bei den eigenen als auch den Messungen von *Holgate et al.* mit $\geq 97\%$ bei überkritischen Temperaturen praktisch vollständig. Der von *Shishido et al.* auf Basis einer unklaren experimentellen Datenlage postulierte geringe Einfluss der zugeführten Sauerstoffmenge auf den Abbau von Glucose in überkritischem Wasser konnte auch für unterkritische Temperaturen bestätigt werden.

Sauerstoffzugabe verbessert leicht die **Kohlenstoffwiederfindung** in den Reaktionsprodukten auf 67 - 90 % (siehe Anhang E). Die Sauerstoffbilanzen schließen mit 86 - 105 % gut. Die Bildung von festen, unlöslichen Braunprodukten wurde nicht beobachtet und die Reaktorproben sind weniger stark gefärbt. Sauerstoff scheint somit die Bildung von Braunprodukten zu hemmen oder diese abzubauen.

6.2.2 Druckeinfluss

Da bei der zuvor untersuchten hydrothermalen Zersetzung von Glucose (Kapitel 6.1.2) sowie der oxidativen und hydrothermalen Zersetzung von Alanin (Kapitel 7) **in unterkritischem**

Wasser kein signifikanter Druckeinfluss festzustellen war, wurde hier von einer Untersuchung abgesehen und gleiches druckinsensitives Verhalten unterstellt.

Messungen bei Drücken kleiner 35 MPa stellten sich **im überkritischen Bereich** aufgrund starker Temperatur- und Druckschwankungen als schwierig dar. Eine Betrachtung zweier Messpunkte bei 31 und 35 MPa, 400 °C und gleicher Verweilzeit zeigte für Umsatz und Produktausbeuten an Ameisensäure, Glykolaldehyd und Glykolsäure sehr gute Übereinstimmung (siehe Anhang E). Allerdings war das bei 31 MPa gebildete Gas explosiv und wurde aus Sicherheitsgründen nicht durch die Online-Gasanalytik geleitet. Insofern fehlt ein Vergleich der Ausbeuten an CO und CO₂. Die Tatsache, dass das bei 35 MPa gebildete Gas nicht explosiv war ($A_c(\text{CO}_2) = 37 \text{ \% (mol mol}^{-1}\text{)}$ und $A_c(\text{CO}) = 24 \text{ \% (mol mol}^{-1}\text{)}$), deutet auf eine Druckabhängigkeit der Ausbeuten von CO und CO₂ hin. Konkrete Aussagen werden allerdings durch den erwähnten instabilen Anlagenbetrieb erschwert, der relativ große Schwankungen der Messwerte erwarten lässt.

6.2.3 Einfluss der Feedkonzentration

Die Variation des Massenanteils an Glucose wurde durch die entstehende Gasmenge begrenzt. Bei niedrigen Eduktkonzentrationen führte der sehr geringe Gasstrom zu Problemen mit der Online-Gasanalytik und konnte nicht auf Gehalt an O₂, CO₂ und CO analysiert werden. Auch nimmt bei entsprechend geringen Produktkonzentrationen im flüssigen Reaktorausstrag die Genauigkeit der HPLC-Analytik deutlich ab. Bei hohen Eduktkonzentrationen kam es in der Anlage aufgrund des damit verbundenen großen Gasaufkommens zu Druckstößen, die zu einem instabilen Betrieb und ungenauen Ergebnissen führten. Bei einzelnen Messungen kam es zu Fehlern bei der Bestimmung der Gaszusammensetzung und in manchen Fällen wurden aufgrund eines Leitungslecks zu niedrige Gasströme gemessen.

In Übereinstimmung mit der hydrothermalen Konzentrationsvariation (Kapitel 6.1.3) und dem fehlenden Einfluss von Sauerstoff (Kapitel 6.2.1) tritt kein signifikanter Einfluss der Eingangskonzentrationen an Glucose und Sauerstoff auf den Glucoseumsatz auf (siehe Anhang E). Der Einfluss der Eduktkonzentrationen auf die Bildung der untersuchten Produkte wird im Folgenden exemplarisch bei 370 °C dargestellt. Die anderen gemessenen

Temperaturen 300, 325 und 350 °C zeigen grundsätzlich ähnliche Trends. Die Ausbeuten an CO_2 nehmen erheblich mit der Eduktkonzentration zu. Wahrscheinlich bewirkt die mit der höheren Glucosekonzentration verbundene höhere Sauerstoffkonzentration eine zunehmende Oxidation der Abbauprodukte zu CO_2 . Bei einer Temperatur von 370 °C und einer Verweilzeit von 25 s wurde für einen Massenanteil an Glucose von 1,2 % (g g^{-1}) eine auf Kohlenstoff bezogene CO_2 -Ausbeute von 60 % (mol mol^{-1}) gefunden, während bei einer Konzentration von 0,2 % (g g^{-1}) die Ausbeute bei 24 % (mol mol^{-1}) lag (siehe Abb. 6.26). Dies entspricht mehr als einer Verdopplung der Ausbeute.

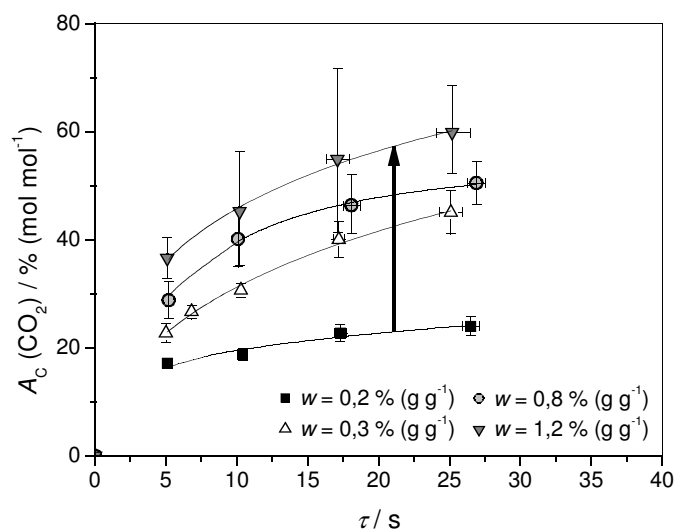


Abb. 6.26: Auf Kohlenstoff bezogene Ausbeute A_C an CO_2 bei 370 °C, 24 MPa und stöchiometrischem Sauerstoffzusatz in Abhängigkeit von Verweilzeit und Massenanteil an Glucose im Feed. Linien: Trend der Messwerte, Pfeil: Veränderung durch Konzentrationserhöhung.

Abb. 6.27 zeigt den Eduktkonzentrationseinfluss auf die Ausbeuten an Kohlenmonoxid. Je höher die Eduktkonzentration, desto schneller erfolgt die Abnahme von CO . Für einen Massenanteil an Glucose unter 1,2 % (g g^{-1}) zeigt sich bei kurzen Verweilzeiten noch eine Zunahme der CO -Ausbeuten. Bei langen Verweilzeiten wird durch geringe Eduktkonzentrationen die CO -Bildung begünstigt. Vermutlich ist dies der geringeren Sauerstoffkonzentration zuzurechnen. Die Bildung von Ameisen- und Essigsäure wird nur wenig von der Eduktkonzentration beeinflusst. Glykolsäure und Glykolaldehyd hingegen erfahren mit abnehmenden Eduktkonzentrationen eine deutliche Ausbeutesteigerung. Bei 370 °C vervielfachen sich je nach Verweilzeit ihre Ausbeuten auf das Doppelte bis Vierfache (siehe Anhang E).

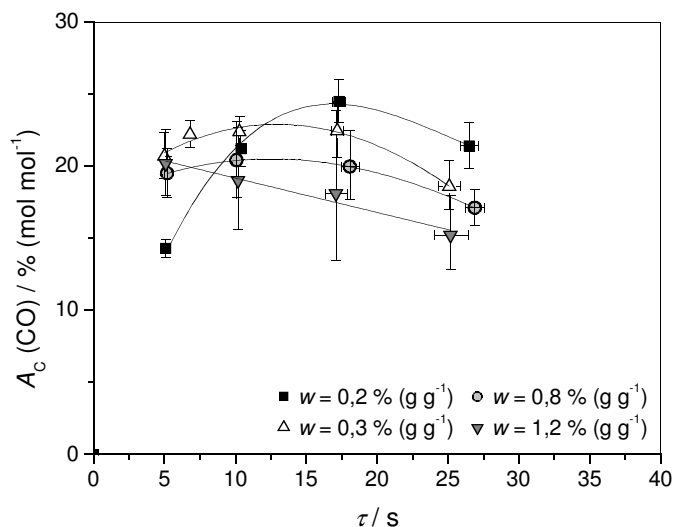


Abb. 6.27: Auf Kohlenstoff bezogene Ausbeute A_c an CO bei 370 °C, 24 MPa und stöchiometrischem Sauerstoffzusatz in Abhängigkeit von Verweilzeit und Massenanteil an Glucose im Feed. Linien: Trend der Messwerte.

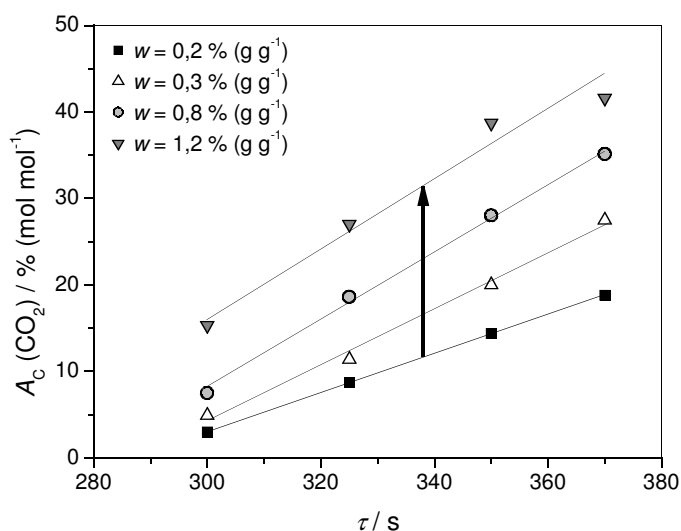


Abb. 6.28: Auf Kohlenstoff bezogene Ausbeute A_c an CO₂ bei einer Verweilzeit von 7,5 s, 24 MPa und stöchiometrischem Sauerstoffzusatz in Abhängigkeit von Temperatur und Massenanteil an Glucose im Feed. Linien: Trend der Messwerte, Pfeil: Veränderung durch Konzentrationserhöhung.

Zusammenfassend zeigt Abb. 6.28 den Einfluss von Temperatur und Eduktkonzentration auf die Ausbeute des Hauptprodukts CO₂ bei 7,5 s Verweilzeit. Die verwendeten Datenpunkte sind entweder direkt gemessen oder durch Interpolation der Trendlinien bestimmt.

6.2.4 Salzeinfluss von Zinksulfat

Bei Versuchen mit Salzzusatz kam es zu Temperatur- und Druckschwankungen. Durch Ablagerung eines weißen Feststoffs (siehe Anhang E) baute sich mit zunehmender Anlagenbetriebszeit ein wachsender Rückdruck zu den Pumpen auf. Sporadisch kam es zum Losbrechen der Ablagerung, erkennbar am schlagartigen Abfall des Rückdrucks zu den Pumpen auf den Wert am Reaktorausgang. Insofern waren stationäre Messungen mit Zinksulfatzusatz nur unter großen Schwierigkeiten und mit großen Messfehlern behaftet durchzuführen. Es wurden nur die beiden Temperaturen 300 und 325 °C vermessen.

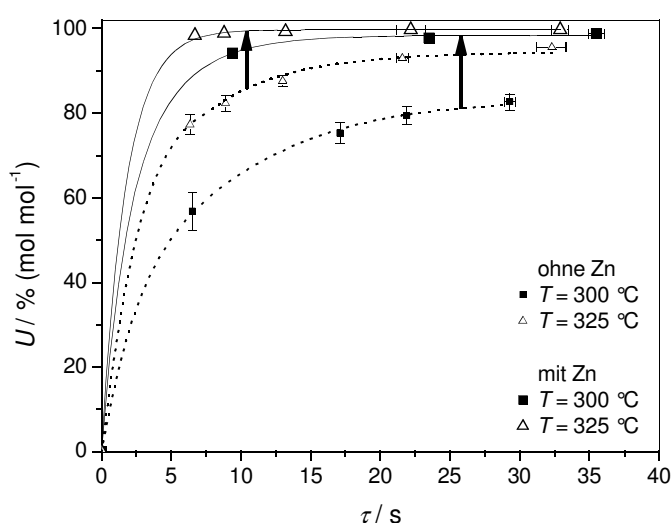


Abb. 6.29: Umsatz an Glucose mit Zusatz von 120 ppm (g g⁻¹) ZnSO₄ bei 24 MPa, $w_{\text{Gluc},0} = 0,3 \%$ (g g⁻¹) und $w_{\text{O}_2,0} = 0,3 \%$ (g g⁻¹) in Abhängigkeit von Temperatur und Verweilzeit (große Symbole). Zum Vergleich sind Umsätze ohne Salzzusatz aus Kapitel 6.2.1 als kleine Symbole mit eingetragen. Linien: Trend der Messwerte, Pfeile: Veränderung durch Salzzugabe.

Analog den hydrothermalen Versuchen beschleunigt ZnSO₄-Zusatz beachtlich den Glucoseabbau (siehe Abb. 6.29) und zeigt katalytischen Einfluss auf die Bildung von Milchsäure. CO₂, Essigsäure und Glykolsäure erfahren eine deutliche Ausbeutesteigerung um bis zu Faktor drei. Exemplarisch sind Ausbeuteverläufe für CO₂ in Abb. 6.30 zu sehen²³.

²³ Bei den Messungen mit Salzzusatz traten besonders bei 325 °C, 24 MPa und 33 s stark schwankende Gasströme und damit auch CO- und CO₂-Ausbeuten auf. Betrachtet man den Trend der kürzeren Verweilzeiten bei diesen Bedingungen und den Verlauf ohne Salz, liegt der wahre Werte der Ausbeute an CO₂ bei 33 s wahrscheinlich höher als gemessen.

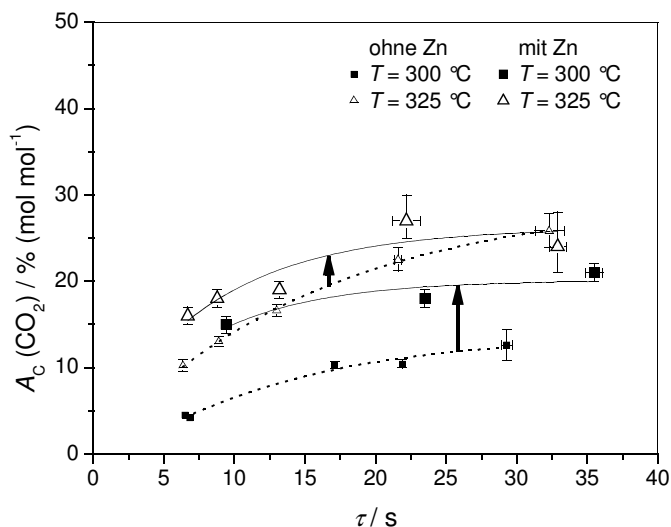


Abb. 6.30: Auf Kohlenstoff bezogene Ausbeute an CO₂ mit Zusatz von 120 ppm (g g⁻¹) ZnSO₄ bei 24 MPa, $w_{\text{Gluc},0} = 0,3 \% (\text{g g}^{-1})$ und $w_{\text{O}_2,0} = 0,3 \% (\text{g g}^{-1})$ in Abhängigkeit von Temperatur und Verweilzeit (große Symbole). Zum Vergleich sind Ausbeuten ohne Salzzusatz aus Kapitel 6.2.1 als kleine Symbole mit eingetragen. Linien: Trend der Messwerte, Pfeile: Veränderung durch Salzzugabe.

Die Ausbeute an CO bleibt nahezu unbeeinflusst, die Ausbeute an Glykolaldehyd wird ungefähr halbiert. Die entsprechenden Selektivitäten der Reaktionsprodukte mit und ohne ZnSO₄, in Anhang E einzusehen, liegen aufgrund des in Abb. 6.29 illustrierten Umsatzverhaltens näher zusammen. Sie zeigen aber dennoch ähnliche Trends wie die Ausbeuten. Die festgestellten Ausbeutesteigerungen rühren also nicht allein aus dem erhöhten Umsatz her, sondern auch aus einer Beeinflussung einzelner Reaktionen des Reaktionsnetzwerk durch das Zinksulfat.

Zudem wurde der Einfluss des Drucks in Anwesenheit von Zinksulfat bei 33 MPa untersucht. Da es schon bei den Versuchsreihen mit 24 MPa zu Ausfall eines weißen Feststoffes gekommen war, wurde der Druck mit 33 MPa so gewählt, dass noch ein ausreichender Leistungspuffer der Pumpen von 2 MPa bei Druckverlust durch Feststoffausfall zur Verfügung stand. Auf den Umsatz sowie die Ausbeuten der Produkte zeigte sich kein signifikanter Einfluss des Reaktordrucks (siehe Anhang E).

6.3 Mechanistische Überlegungen

Hydrothermalen Abbau

Das Reaktionsgeschehen des hydrothermalen Abbaus ist basierend auf Literaturergebnissen [Ant-1990a, Ant-1990b, Bon-1983, Kab-1999, Kir-1965, Mod-1985, Pon-1993] und eigenen Experimenten (Kapitel 6.1) in Abb. 6.32 schematisiert zusammengefasst. Bei einer Temperatur von 200 °C isomerisiert Glucose schon bei kurzen Verweilzeiten von < 60 s in deutlichem Maße über eine Lobry de Bruyn-Alberda van Ekenstein-Umlagerung (LdBvE) zu Fructose und Mannose (siehe Kapitel 4.1). Bei leicht höherer Temperatur von 250 °C tritt Dehydratisierung zu 1,6-Anhydroglucose und 5-HMF hinzu, wobei 1,6-Anhydroglucose nur von Glucose und 5-HMF hauptsächlich von Fructose gebildet wird [Ant-1990a, Bon-1983, Kab-1999]. Die Bildung von 5-HMF über einen cyclischen Reaktionsmechanismus ist ausgehend von Fructose in Abb. 6.31 verdeutlicht. Daneben wird in der Literatur auch ein offenkettiger Reaktionsmechanismus diskutiert [Ant-1990a].

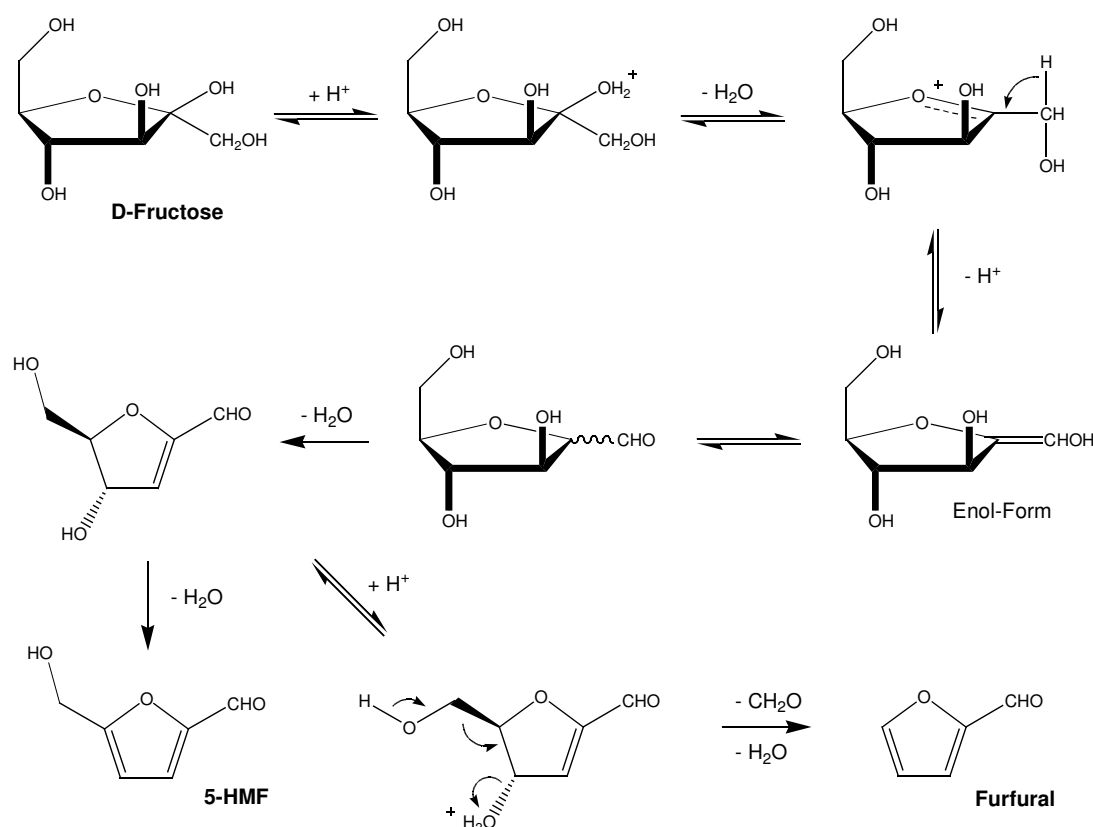


Abb. 6.31: Cyclischer Reaktionsmechanismus zur Bildung von 5-HMF und Furfural über ein Fructofuranosylkation [Ant-1990a, Pon-1993].

6 Ergebnisse der Versuche zu Glucose in unter- und überkritischem Wasser

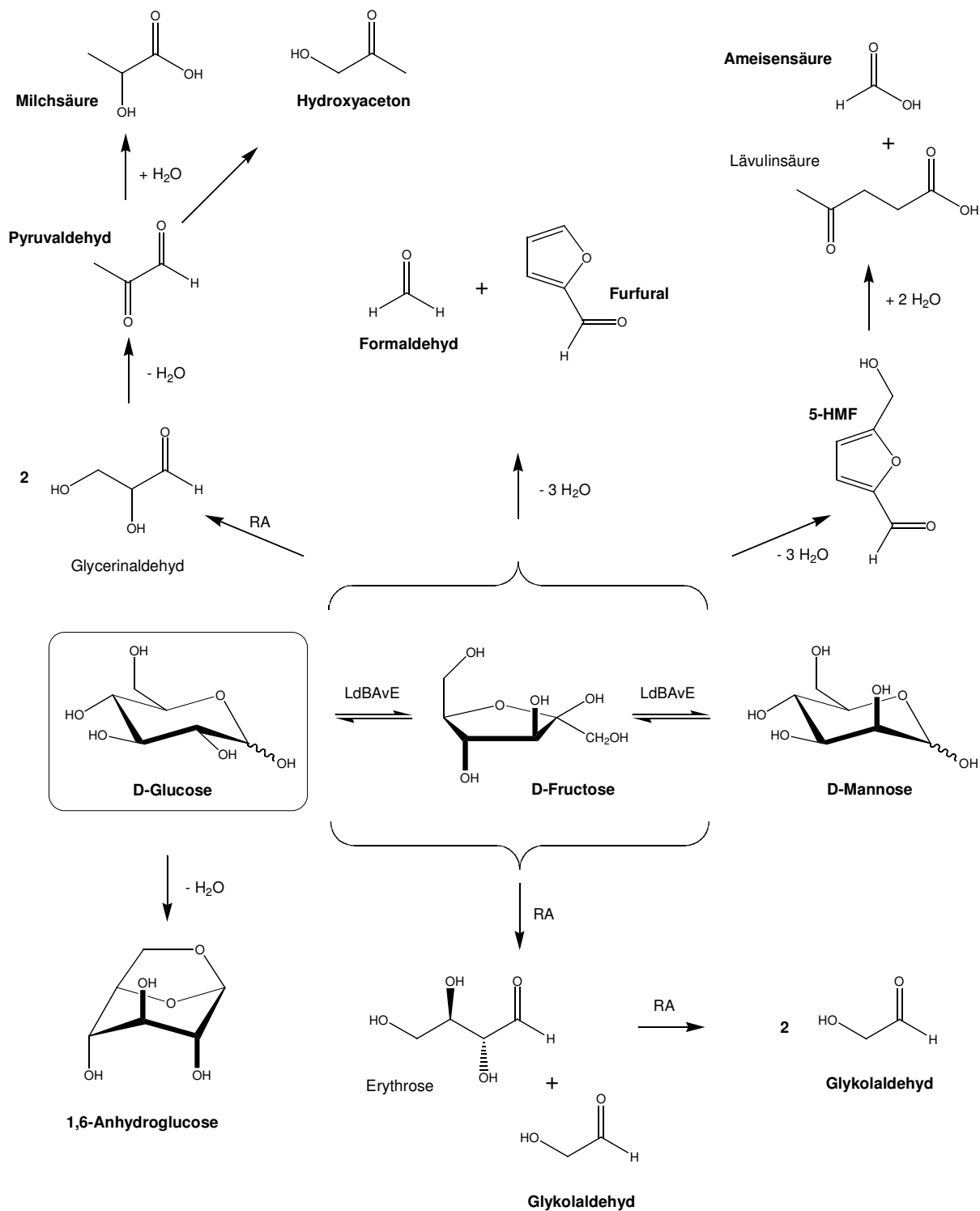


Abb. 6.32: Postuliertes Reaktionsnetzwerk des hydrothermalen Glucoseabbaus. Aldehyde liegen in Lösung in Hydratform vor. Produkte, die in eigenen Experimenten in nennenswerten Ausbeuten auftraten, sind fett markiert. Aus Gründen der Übersicht nicht dargestellt: die gebildeten Zwischenprodukte reagieren bei langen Verweilzeiten und hohen Temperaturen weiter zu niedermolekularen Abbauprodukten wie Glykolsäure, Ameisensäure, Formaldehyd, CH_4 , CO , CO_2 , H_2 und H_2O .

Glucose reagiert deutlich langsamer als Fructose zu 5-HMF [Ant-1990a, Bon-1983]. Möglicherweise verläuft der Reaktionsweg zu 5-HMF ausschließlich über Fructose und Glucose isomerisiert erst zu Fructose, welche dann zu 5-HMF dehydratisiert. Analog dem cyclischen Mechanismus der Bildung von 5-HMF könnte die Dehydratisierung von Glucose zu 1,6-Anhydroglucose über ein Glucopyranosylkation (Abb 6.33) verlaufen.

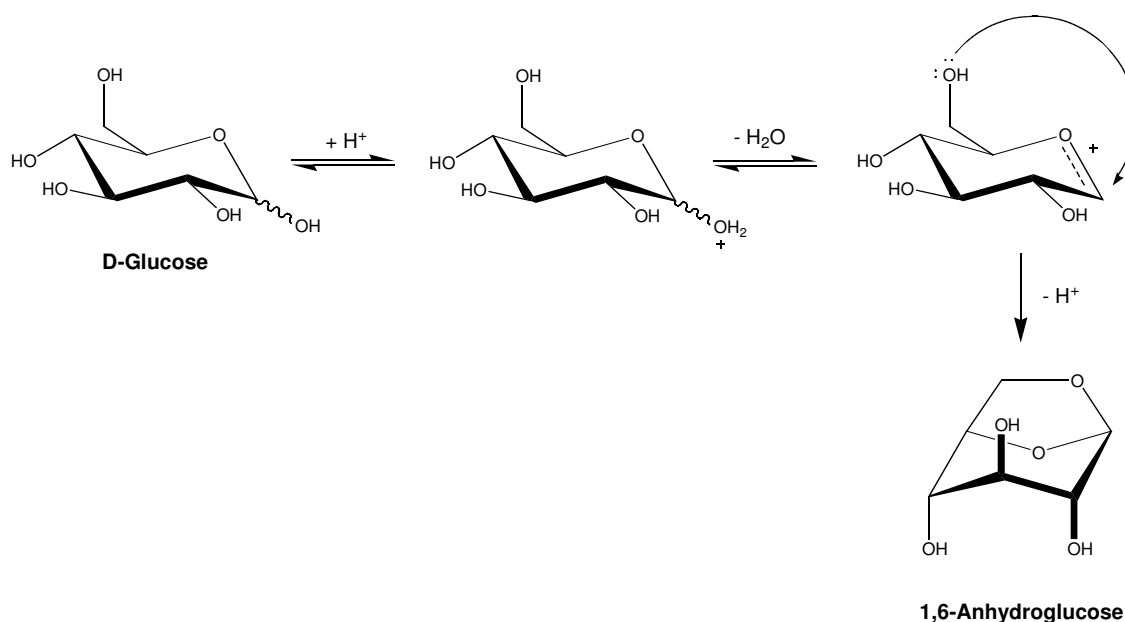


Abb. 6.33: Denkbare Mechanismus der Reaktion von Glucose zu 1,6-Anhydroglucose.

Erythrose und Glykolaldehyd sowie Glycerinaldehyd werden jeweils über Retro-Aldolreaktionen (RA, siehe [Cla-2001, Lau-1995]) gebildet, wobei Erythrose und Glycerinaldehyd in den durchgeführten Experimenten nur als Zwischenprodukte mit geringen Konzentrationen auftraten. Erythrose zerfällt weiter, wahrscheinlich über eine weitere Retro-Aldolreaktion zu Glykolaldehyd, und Glycerinaldehyd dehydratisiert zu Pyruvaldehyd (Abb. 6.34), welcher nach *Antal et al.* wiederum zu Milchsäure und Hydroxyaceton abreagiert [Ant-1990b].

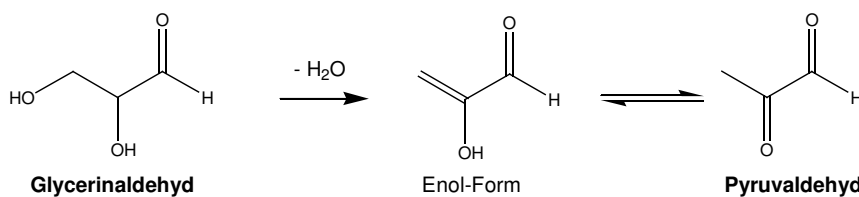


Abb. 6.34: Dehydratisierung von Glycerinaldehyd zu Pyruvaldehyd nach *Antal et al.* [Ant-1990b].

Die intramolekulare Disproportionierung von Pyruvaldehyd zu Milchsäure erfolgt nach *Antal et al.* [Ant-1990b] über eine Benzilsäure-Umlagerung (siehe Abb. 6.35). Wasser wirkt hierbei als Brönsted-Base. Alternativ wird von *Holten* eine säurekatalysierte Variante beschrieben [Hol-1971]. Da in unterkritischem Wasser bei 250 °C und 25 - 50 MPa stark erhöhte K_W -Werte von $10^{-11} \text{ mol}^2 \text{ kg}^{-2}$ und somit hohe Konzentrationen an H^+ - und OH^- -Ionen vorliegen, scheinen beide Varianten möglich. Der Mechanismus der Bildung von Hydroxyaceton aus Pyruvaldehyd ist unklar [Ant-1990a,b]. Zudem legen die bei 370 und 420 °C gemessenen Ausbeuteverläufe - wie in Kapitel 6.1.1 erwähnt - nahe, dass Hydroxyaceton noch aus einem anderen, unbekannten Präkursor entsteht.

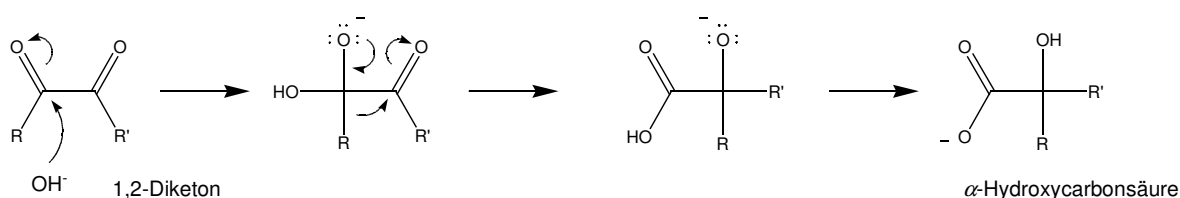


Abb. 6.35: Mechanismus der Benzilsäure-Umlagerung nach *Laue* und *Plagens* [Lau-1995].

Des Weiteren steht Glycerinaldehyd im Gleichgewicht mit dem Isomer Dihydroxyaceton [Ant-1990b, Kab-1997b], welches aber nur in geringen Mengen gebildet wurde und deswegen in Abb. 6.32 nicht dargestellt ist.

Eine weitere Temperaturerhöhung fördert den hydrothermalen Abbau der Hexosen sowie ihrer Dehydratisierungsprodukte 1,6-Anhydroglucose und 5-HMF zu einer Vielzahl kleinerer Moleküle wie Glykolaldehyd, Pyruvaldehyd, Hydroxyaceton, Glykolsäure, Ameisensäure und Formaldehyd. Glykolaldehyd ist ab 325 °C das dominierende Abbauprodukt und scheint bis 370 °C stabil zu sein. Erst ab 420 °C wird ein deutlicher Abbau mit zunehmender Verweilzeit beobachtet. Im mittleren Temperaturbereich von 300 - 370 °C findet Bildung von Furfural statt. Dies geschieht möglicherweise über Retro-Aldolreaktionen von Hexosen zu Formaldehyd und Pentosen wie Xylose [Ant-1990a], welche wiederum zu Furfural dehydratisieren (Abb. 6.36), oder aber alternativ nach dem Schema in Abb. 6.31. Xylose wurde nicht zweifelsfrei identifiziert (siehe Anhang C).

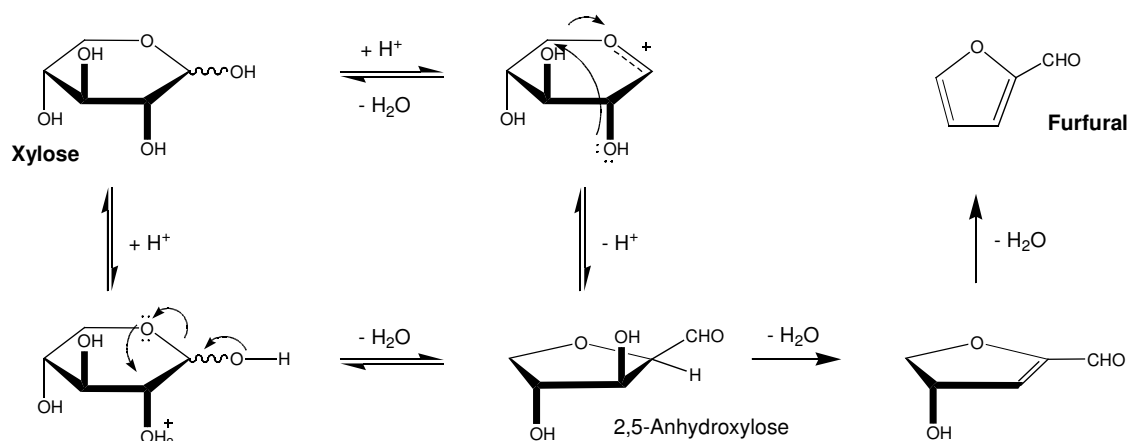


Abb. 6.36: Dehydratisierung von Xylose zu Furfural über 2,5-Anhydroxylose nach *Antal et al.* [Ant-1991].

Furfural selbst war in Untersuchungen von *Antal et al.* bei 250 °C, 35 MPa und 130 s stabil [Ant-1991]. Nach eigenen Beobachtungen (siehe Kapitel 6.1) setzt erst ab 370 °C Abbau des Furfurals ein. Das Koppelprodukt zu Furfural, Formaldehyd ist zwar in den Ausbeute-Diagrammen in Kapitel 6.1 zur Übersichtlichkeit nicht eingetragen, wird aber mit 2 - 3 % (mol mol^{-1}) auf Kohlenstoff bezogener Ausbeute gefunden und fügt sich stimmig in das entworfene Reaktionsschema ein.

Lävulinsäure wurde nur in Spuren gefunden. Dies wurde auch schon von *Bonn* und *Bobleter* bei hydrothermalen Glucosezersetzungsexperimenten beobachtet [Bon-1983]. Entweder tritt Lävulinsäure unter hydrothermalen Bedingungen nur als instabiles Intermediat auf oder aber der Abbau von 5-HMF verläuft über einen anderen, unbekannten Weg. Bemerkenswert ist auch, dass die in Kapitel 4.4 geschilderten Abbauprodukte der Milchsäure Acetaldehyd und Acrylsäure selbst bei überkritischer Temperatur höchstens in Spuren gefunden werden. Acetaldehyd ist in den Untersuchungen von Kapitel 7.1 bis 450 °C als hydrothermales Abbauprodukt zu finden und somit als ausreichend stabil unter diesen Bedingungen zu betrachten. Nach den Untersuchungen von *Mok* und *Antal* (Kapitel 4.4) wären bei 420 °C deutliche Mengen an Acetaldehyd aus dem Abbau der Milchsäure zu vermuten [Mok-1989]. Die Vergleichbarkeit mit den Experimenten von *Mok* und *Antal* könnte aber durch die mindestens um den Faktor 30 geringeren Konzentration an Milchsäure in den eigenen Experimenten eingeschränkt sein.

Als unerwünschte Nebenreaktion des hydrothermalen Glucoseabbaus tritt bei allen unterkritischen Reaktionstemperaturen Braunproduktbildung auf. Im überkritischen Bereich ist Glucose praktisch vollständig zu niedermolekularen Produkten mit ein bis drei Kohlenstoffatomen abgereagert. Diese zerfallen dann mit zunehmender Temperatur und Verweilzeit zu noch kleineren Molekülen (siehe Kapitel 4.1) und bilden schließlich eine Mischung aus Methan, CO, CO₂, H₂ und H₂O, die sich langsam ihrer Gleichgewichtszusammensetzung nähert.

Oxidativer Abbau

Unter oxidativen Bedingungen reagiert Glucose nicht direkt mit Sauerstoff, sondern erst deren hydrothermale Abbauprodukte. Dies zeigen die identischen Umsatzverläufe bei unterkritischer Temperatur mit und ohne Sauerstoffanwesenheit. Würde Glucose direkt mit Sauerstoff reagieren, wäre eine Steigerung der Umsatzgeschwindigkeit erfolgt. Aufbauend auf den experimentellen Ergebnissen wurde das Reaktionsnetzwerk in Abb. 6.37 formuliert.

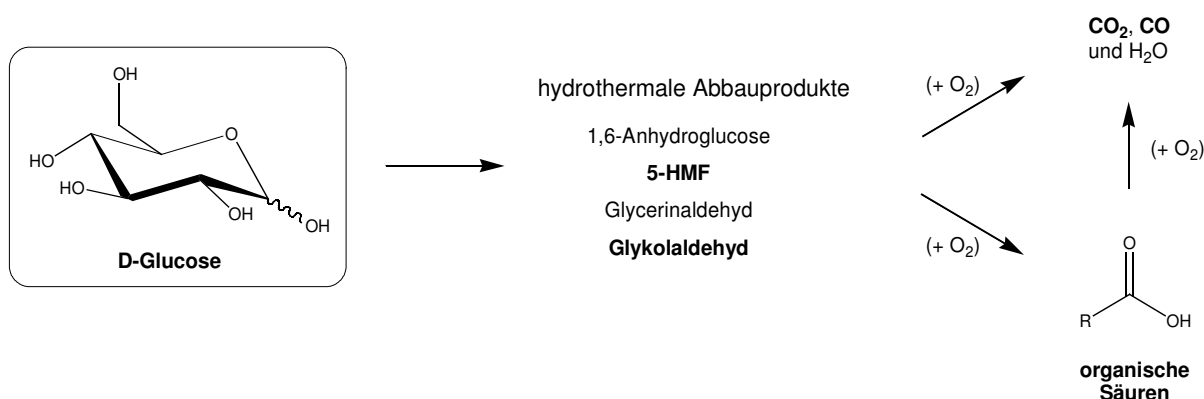


Abb. 6.37: Vereinfachtes Reaktionsnetzwerk des oxidativen Glucoseabbaus in heißem Hochdruckwasser. Produkte mit signifikanten Ausbeuten sind fett markiert.

Glucose reagiert also zunächst zu den hydrothermalen Abbauprodukten und erst diese werden oxidativ zu organischen Säuren, hauptsächlich Ameisen-, Essig-, Glykol- und Bernsteinsäure (siehe Abb. 6.38), sowie zu CO₂, CO und H₂O abgebaut. Die organischen Säuren reagieren wiederum mit Sauerstoff weiter zu CO₂, CO und H₂O.

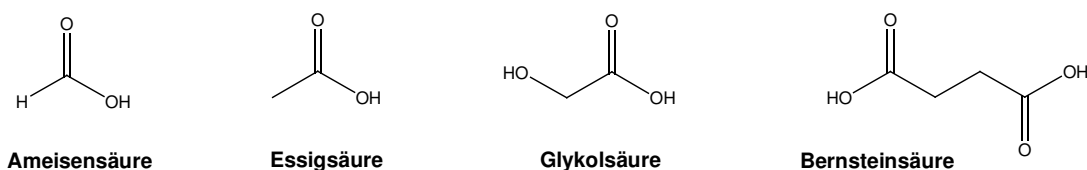


Abb. 6.38: Beim oxidativen Glucoseabbau in heißem Hochdruckwasser als Zwischenprodukte gebildete organische Säuren.

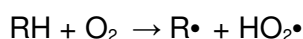
Ameisensäure ist schon bei hydrothermalen Bedingungen bzw. Sauerstoffabwesenheit über 400 °C nicht stabil (vgl. Kapitel 4.4). Trotzdem wird sie bei überkritischen Temperaturen mit bis zu 10 % (mol mol⁻¹) auf Kohlenstoff bezogener Ausbeute im Reaktorausgang gefunden, was ihre Rolle als wichtiges oxidatives Zwischenprodukt unterstreicht. Ameisensäure wird im Laufe der Abbaureaktionen schneller gebildet, als sie zerfällt. CO wird nachfolgend mit Sauerstoff zu CO₂ oxidiert. Diese Reaktion sollte nach Untersuchungen zur CO-Oxidation in überkritischem Wasser bei $T < 480$ °C langsam verlaufen [Hol-1992], scheint aber in eigenen Experimenten beschleunigt erfolgt zu sein. Eine ähnliche Beschleunigung der CO-Oxidation, vermutlich durch beim oxidativen Glucoseabbau gebildete Produkte, wurde zuvor auch von *Holgate et al.* beobachtet [Hol-1995a]. In geringen Mengen entstehen vermutlich zudem die Vergasungsprodukte CH₄ und H₂ (siehe Kapitel 4.2). Die Konvertierungsreaktion von CO mit Wasser kann nach *Sato et al.* bei den untersuchten Temperaturen und Verweilzeiten vernachlässigt werden [Sat-2004b].

Unter gasähnlichen SCW-Bedingungen, also einem Druck nahe dem kritischen Druck oder hohen Temperaturen, verlaufen Oxidationsreaktionen überwiegend radikalisch [Boo-1993].

Wesentliche Reaktionsschritte eines radikalischen Oxidationsmechanismus sind:

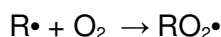
Initiierung

Wasserstoffabstraktion

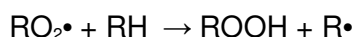


Wachstum

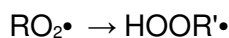
Sauerstoffaddition



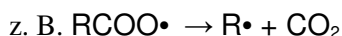
Wasserstoffabstraktion



Isomerisierung



β -Spaltung



Verzweigung**Kettenübertragung****Abbruch**

Als Beispiel für die möglichen Elementarschritte eines solchen radikalischen Mechanismus kann die von *Boock* und *Klein* mit 19 Elementarreaktionen beschriebene radikalische Essigsäureoxidation in heißem Hochdruckwasser (siehe Tabelle 6.1) dienen [Boo-1993]. Es handelt sich hierbei um einen stark vereinfachten Ansatz, der lediglich das Umsatzverhalten in einem kleinen Temperaturbereich von 350 - 380 °C beschreibt. Die Bildung der Reaktionsprodukte kann mit diesem einfachen Modell nicht vorhergesagt werden, hierfür müssen mehr Elementarreaktionen berücksichtigt werden. Zum Beispiel sind für die Oxidation von Methan wesentlich kompliziertere Reaktionsmodelle mit bis zu 151 reversiblen Elementarreaktionen vorgeschlagen worden [Bro-1996, Bro-1995, Web-1991].

Tabelle 6.1: Radikalisches Reaktionsmodell der Essigsäureoxidation in heißem Hochdruckwasser von *Boock* und *Klein* [Boo-1993]. Die nichtradikalischen Abbruchprodukte sind von *Boock* und *Klein* nicht näher spezifiziert. In [Dag-1995] finden sich als Abbruchprodukte in Reaktion 19 Sauerstoff und CH_3OOH und in Reaktion 18 Sauerstoff und Wasserstoffperoxid. M = Stoßpartner, vor allem Wasser.

Reaktionstyp	Nr.	
Initiierung	1	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}\cdot + \text{HO}_2\cdot$
Sauerstoffaddition	2	$\text{CH}_3\cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OO}\cdot$
H-Abstraktion	3	$\text{CH}_3\text{OO}\cdot + \text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{OOH} + \text{CH}_3\text{COO}\cdot$
	4	$\cdot\text{CH}_2\text{OOH} + \text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{OOH} + \text{CH}_3\text{COO}\cdot$
	5	$\text{HO}_2\cdot + \text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{HOOH} + \text{CH}_3\text{COO}\cdot$
	6	$\text{CH}_3\cdot + \text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CH}_3\text{COO}\cdot$
	7	$\text{CH}_3\text{O}\cdot + \text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_3\text{COO}\cdot$
	8	$\text{HO}\cdot + \text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{COO}\cdot$
Isomerisierung	9	$\text{CH}_3\text{OO}\cdot (+ \text{M}) \rightarrow \cdot\text{CH}_2\text{OOH} (+ \text{M})$
β -Spaltung ²⁴	10	$\text{CH}_3\text{COO}\cdot (+ \text{M}) \rightarrow \text{CH}_3\cdot + \text{CO}_2 (+ \text{M})$
	11	$\cdot\text{CH}_2\text{OOH} (+ \text{M}) \rightarrow \text{H}_2\text{CO} + \text{HO}\cdot (+ \text{M})$

²⁴ Gemäß der Nomenklatur von *Hesse et al.* handelt es sich bei den Reaktionen 10 und 11 um eine α - und keine β -Spaltung [Hes-1995].

Zerfall	12	$\text{CH}_3\text{OOH} (+ \text{M}) \rightarrow \text{CH}_3\text{O}\cdot + \text{HO}\cdot (+ \text{M})$
	13	$\text{HOOH} (+ \text{M}) \rightarrow 2 \text{HO}\cdot (+ \text{M})$
Disproportionierung	14	$2 \text{CH}_3\text{OO}\cdot \rightarrow \text{O}_2 + 2 \text{CH}_3\text{O}\cdot$
	15	$2 \text{HO}_2\cdot \rightarrow \text{O}_2 + 2 \text{HO}\cdot$
	16	$\text{CH}_3\text{OO}\cdot + \text{HO}_2\cdot \rightarrow \text{O}_2 + \text{CH}_3\text{O}\cdot + \text{HO}\cdot$
Rekombination	17	$2 \text{CH}_3\text{OO}\cdot \rightarrow \text{Abbruchprodukte}$
	18	$2 \text{HO}_2\cdot \rightarrow \text{Abbruchprodukte}$
	19	$\text{CH}_3\text{OO}\cdot + \text{HO}_2\cdot \rightarrow \text{Abbruchprodukte}$

Das Übertragen eines solchen Mechanismus auf die oxidative Abreaktion der hydrothermalen Abbauprodukte von Glucose ist prinzipiell möglich, würde aber mit einer Vielzahl an möglichen Elementarschritten den Rahmen dieser Arbeit sprengen. Die Beschränkung auf globale, makroskopische Reaktionsmodelle wie in Kapitel 6.4 ist für eine technische Evaluierung oft ausreichend und vorzuziehen.

Einige Überlegungen zu möglichen Reaktionen von Ameisensäure, Formaldehyd, Glykolaldehyd, Glykolsäure und Milchsäure sind nachfolgend skizziert:

Säuren können bei einem radikalischen Mechanismus leicht decarboxylieren [Vol-1990]:



Demnach sollte **Ameisensäure** in Sauerstoffanwesenheit zusätzlich zum hydrothermalen Abbau beschleunigt nach Abb. 6.39 abreagieren. Wasserstoffabstraktion am C-Atom statt an der Hydroxylgruppe führt nach *Brock* und *Savage* sowie *Rice* und *Croiset* über ein Intermediat $\text{HOC}\cdot\text{O}$ zu Decarboxylierung oder Decarbonylierung [Bro-1995, Ric-2001]. Bei der Oxidation von Kohlenwasserstoffen unter SCWO-Bedingungen treten $\text{OH}\cdot$, $\text{CH}_3\cdot$ und $\text{HO}_2\cdot$ -Radikale als wichtige Reaktionsträger auf [Web-1991]. Der Abbaumechanismus für Ameisensäure lässt sich entsprechend auch über $\text{CH}_3\cdot$ und $\text{HO}_2\cdot$ -Radikale formulieren.

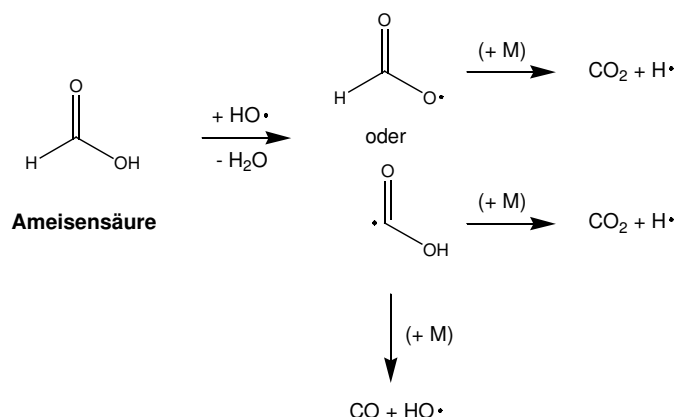


Abb. 6.39: Oxidativer Abbau von Ameisensäure in heißem Hochdruckwasser. M = Stoßpartner, vor allem Wasser.

Zur Oxidation von **Formaldehyd** postulieren *Rice* und *Croiset* sowie *Webley* und *Tester* bei 25 MPa und 400 - 650 °C die Reaktionsschritte von Abb. 6.40 [Ric-2001, Web-1991].

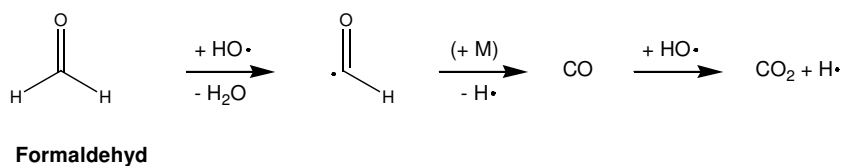


Abb. 6.40: Oxidativer Abbau von Formaldehyd in heißem Hochdruckwasser [Ric-2001, Web-1991].

Zusätzlich kann das intermediär gebildete HCO-Radikal nach Abb. 6.41 zu Ameisensäure reagieren. Wie in der Abbildung verdeutlicht, führen Reaktionen mit HO₂-Radikalen, molekularem Sauerstoff oder Wasser analog dem OH-Radikal zu Ameisensäure.

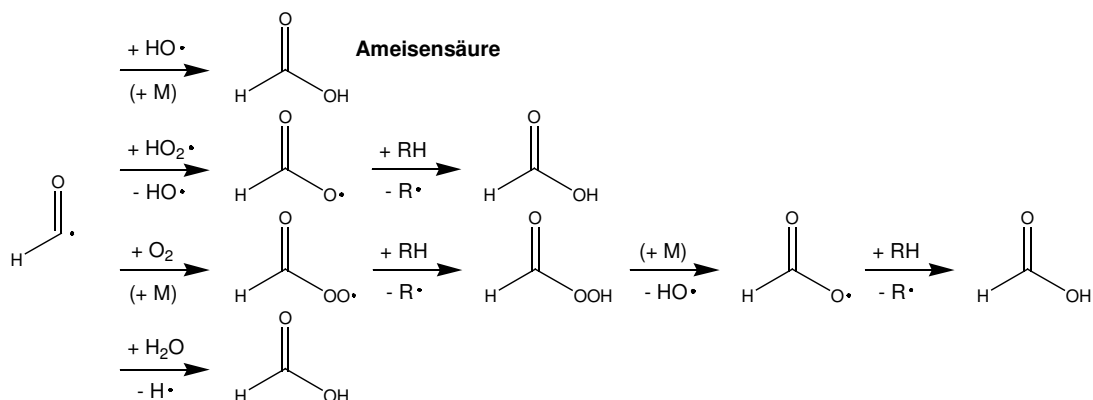


Abb. 6.41: Möglicher radikalischer Mechanismus der Oxidation von Formaldehyd zu Ameisensäure.

Glykolaldehyd und **Glykolsäure** könnten gemäß Abb. 6.42 abreagieren. Die Reaktion des CH_2OH -Radikals zu Formaldehyd ist einem von *Bühler et al.* geschilderten radikalischen Mechanismus zum hydrothermalen Abbau von Glycerin entlehnt [Büh-2002].

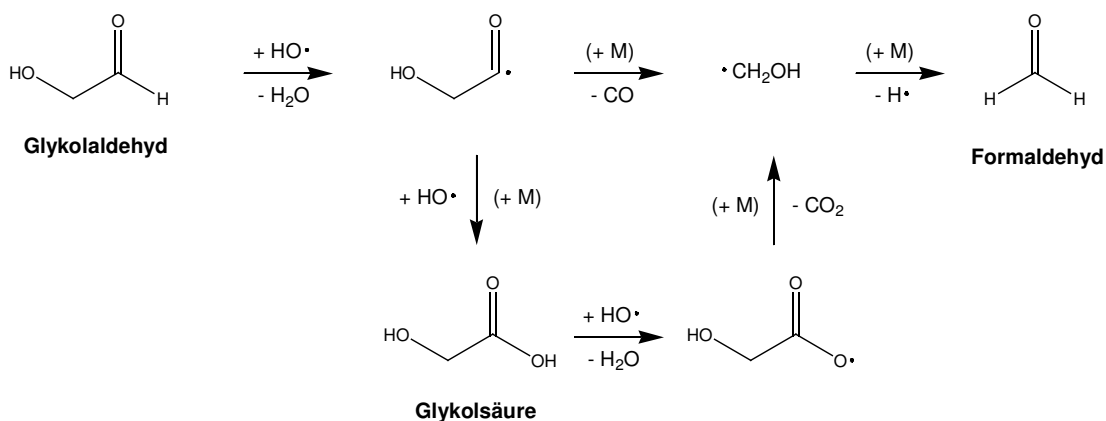


Abb. 6.42: Oxidativer Abbau von Glykolaldehyd und -säure in heißem Hochdruckwasser.

Als wesentlicher Schritt der Reaktion von **Milchsäure** und Sauerstoff zu Essigsäure und Ameisensäure kann in Anlehnung an *Li et al.* ein radikalischer Mechanismus mit C-C-Bindungsspaltung (siehe Abb. 6.43) postuliert werden [Li-1999].

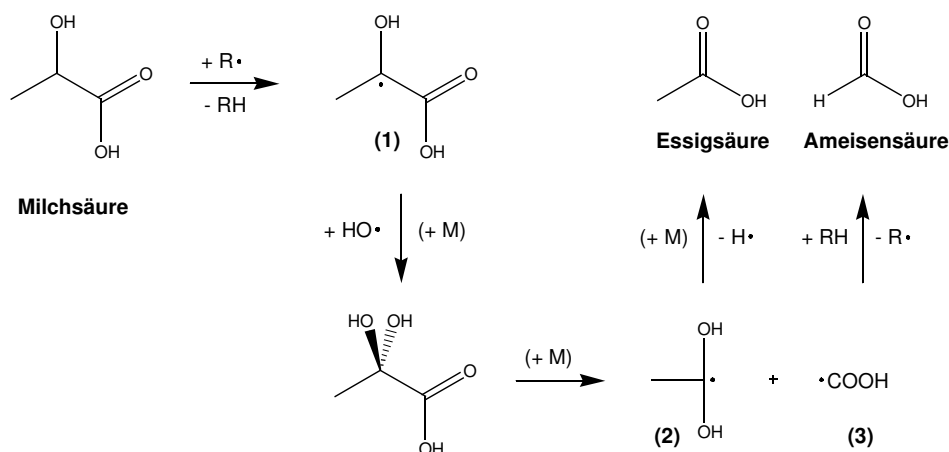


Abb. 6.43: Radikalmechanismus zur Oxidation von Milchsäure in heißem Hochdruckwasser in Anlehnung an *Li et al.* [Li-1999].

Eingeleitet wird der oxidative Abbau durch Abstraktion des α -Wasserstoffs. Das gebildete Radikal (1) wird dann durch Reaktion mit $\text{HO}\cdot$ oder Wasser hydroxyliert und zerfällt in die

Radikale (2) und (3), welche dann unter Wasserstoffabgabe bzw. -aufnahme Essigsäure und Ameisensäure bilden. Daneben ist auch eine Abreaktion von Milchsäure über Acetaldehyd zu Essigsäure, Methanol und Methan denkbar (siehe Abb. 6.44).

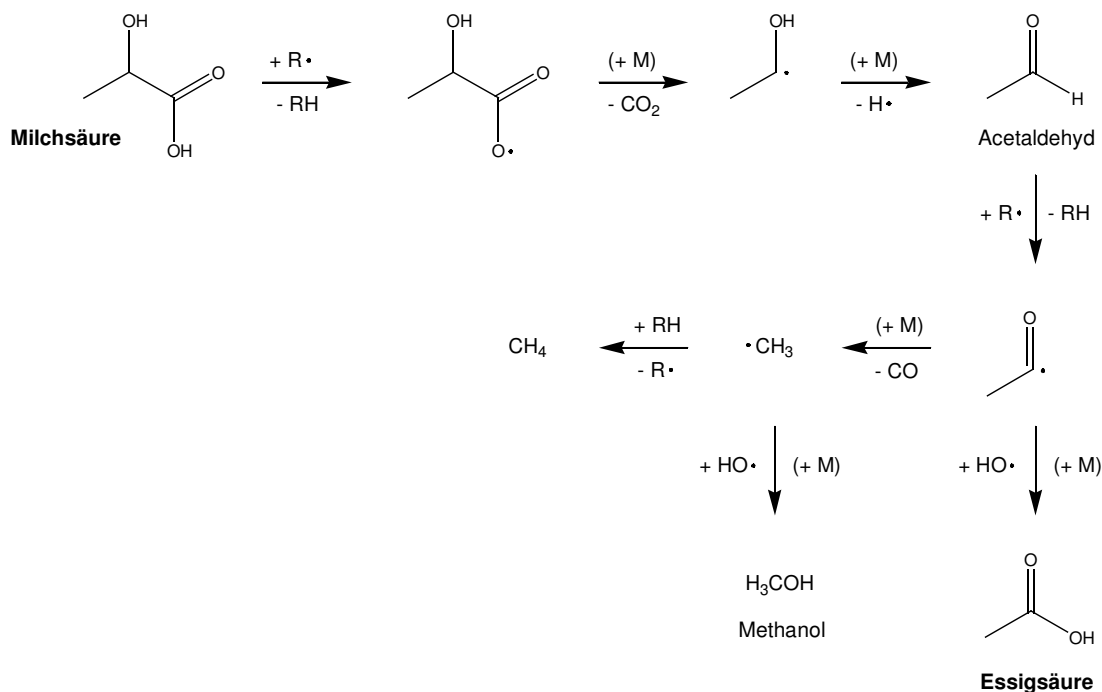


Abb. 6.44: Weitere mögliche oxidative Abbaureaktionen von Milchsäure in heißem Hochdruckwasser.

Bei eigenen Experimenten zur Oxidation von Glucose wurde Acetaldehyd nicht detektiert, was allerdings in der geringen Konzentration des Präkursors Milchsäure begründet sein könnte. *Li et al.* nennen Acetaldehyd als Reaktionsprodukt des oxidativen Abbaus von Milchsäure in heißem Hochdruckwasser [Li-1999].

6.4 Kinetik der Reaktionen von Glucose

In den Kapiteln 6.1 und 6.2 wurden eingesetzte Eduktmengen als Massenanteil w angegeben. Wird eine Temperatur- oder Druckvariation untersucht, so ändert sich automatisch die Dichte und somit auch die Stoffmengenkonzentration im Reaktor; der Massenanteil der Eduktlösung aber bleibt konstant. Das eigentliche chemische Reaktionsverständnis erfordert jedoch Konzentrationsangaben und entsprechend wurden zur Kinetikauswertung Massenanteile in Stoffmengenkonzentrationen c bei Reaktionsbedingungen umgerechnet.

Nach *Bicker* lag im Strömungsrohrreaktor ein eher laminares Strömungsprofil vor [Bic-2005]. Eine kinetische Auswertung wird durch die unterschiedlichen individuellen Verweilzeiten einzelner Strömungsfäden erschwert. Zudem lag kein isothermes Strömungsrohr vor, sondern ein Strömungsrohr mit axialem Temperaturgradienten. Daher wird auf eine kinetische Auswertung der in der Strömungsrohranlage erhaltenen Daten unter den ungenauen Näherungen eines isothermen Betriebs und eines turbulenten Kolbenprofils der Strömung verzichtet. Es werden nur die Messungen in der Differentialkreislaufreaktoranlage betrachtet. Zur Auswertung der Reaktionskinetik wird das Reaktormodell eines idealen kontinuierlichen Rührkessels herangezogen [Vog-2002]:

$$\frac{c_{i,0} - c_i}{\tau} = r_v \quad (6.2)$$

mit $c_{i,0}$ = Stoffmengenkonzentration der Substanz i am Reaktoreingang in mol L^{-1}

c_i = Stoffmengenkonzentration der Substanz i am Reaktorausgang in mol L^{-1}

τ = Verweilzeit im Reaktor in s

r_v = volumenspezifische Reaktionsgeschwindigkeit in $\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$

Wie im vorangehenden Kapitel 6.3 vorgestellt, handelt es sich bei den Reaktionen von Glucose unter hydrothermalen und oxidativen Bedingungen um komplizierte Netzwerke. Diese werden im Folgenden - wie in der Technik zu Auslegungszwecken üblich - stark vereinfacht, um handliche, globalkinetische Gleichungen zu erzeugen, welche die gemessenen Daten mit zufrieden stellender Genauigkeit wiedergeben. So erhaltene Reaktionsmodelle und

Abschätzungen werden in Kapitel 8 teilweise zur Simulation von Reaktionen in einem Wärmetauscher herangezogen. Zu beachten ist, dass globale kinetische Gleichungen auch nur bei den vermessenen Betriebsbedingungen (Temperatur-, Druck-, Verweilzeit- und Konzentrationsbereich) anwendbar sind.

Zur Anpassung der Modellparameter an die experimentellen Konzentrations-Zeit-Verläufe wurde das Kinetik-Simulationsprogramm *Presto* (Version 2.24.5) der Firma Computing in Technology GmbH genutzt. Das Reaktormodell eines kontinuierlichen Rührkessels wurde über einen im Anhang J aufgeführten Funktionscode implementiert. Arrheniusplots der einzelnen Geschwindigkeitskonstanten finden sich in Anhang F.

6.4.1 Glucoseabbau

Da Sauerstoffanwesenheit den Glucoseabbau nicht beeinflusst, kann dieser sowohl mit als auch ohne Sauerstoff über die gleiche Kinetik beschrieben werden. Gemäß Modell (6.3) reagiert Glucose zunächst zu hydrothermalen Zwischenprodukten (ZP). Ein einfacher formal-kinetischer Ansatz nach Gl. (6.4) ergab eine temperaturabhängige Reaktionsordnung n_1 mit Werten zwischen 0,5 und 3 und erwies sich somit als nicht geeignet (vgl. Anhang F).



$$\frac{c_{\text{Gluc},0} - c_{\text{Gluc}}}{\tau} = k_1 c_{\text{Gluc}}^{n_1} \quad (6.4)$$

mit k_j = Geschwindigkeitskonstante der Reaktion j in $(\text{mol L}^{-1})^{(1-n)} \text{ s}^{-1}$

n_j = Ordnung der Reaktion j bezüglich der Stoffmengenkonzentration c_i

Daher wurde die Reaktionsordnung auf eins festgelegt und entsprechende Geschwindigkeitskonstanten für eine Globalkinetik nach einem Ansatz erster Ordnung bestimmt. Diese ergaben

in einer Arrheniusauftragung einen linearen Verlauf von $\ln k$ mit T^{-1} (siehe Anhang F) und lieferten eine **Aktivierungsenergie** von 130 kJ mol^{-1} und einen **präexponentiellen Faktor** von $1,25 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$. Hiermit berechnete Umsätze sind in Abb. 6.45 - 6.46 aufgetragen und zeigen eine akzeptable Übereinstimmung mit experimentellen Werten. Der einfache Ansatz erster Ordnung eignet sich, die experimentellen Befunde annähernd zu erklären. Messpunkte bei überkritischen Temperaturen waren aufgrund ihrer geringen Glucoserestkonzentrationen bei der Bestimmung der kinetischen Parameter nicht berücksichtigt worden. Ein Vergleich der vorhergesagten Glucosekonzentrationen und Umsätze mit den experimentellen Werten ergab dennoch auch bei diesen Messpunkten eine zufrieden stellende Übereinstimmung (vgl. Abb. 6.46).

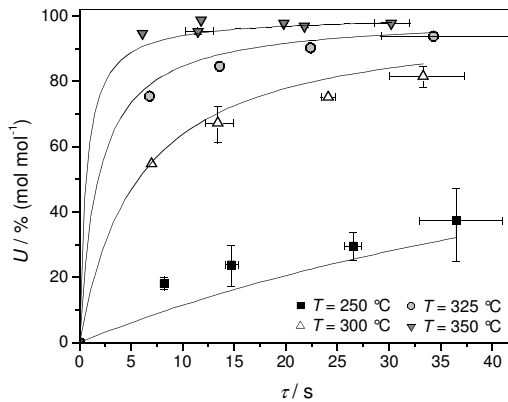


Abb. 6.45: Gemessene (Symbole) und mit einem Modell erster Ordnung berechnete (Linien) Glucoseumsätze bei 24 MPa und $w_{\text{Gluc},0} = 0,3 \text{ \% (g g}^{-1}\text{)}$.

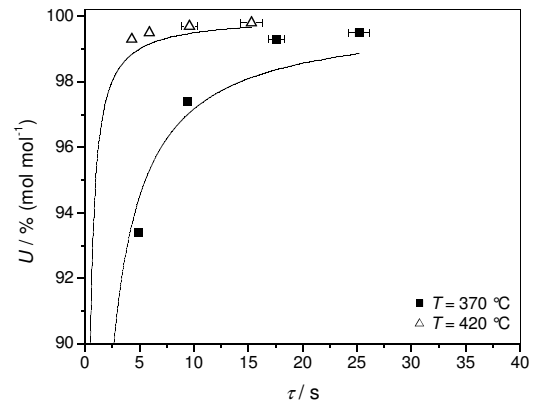


Abb. 6.46: Gemessene (Symbole) und mit einem Modell erster Ordnung berechnete (Linien) Glucoseumsätze für $w_{\text{Gluc},0} = 0,3 \text{ \% (g g}^{-1}\text{)}$ bei 370 °C, 24 MPa und 420 °C, 34 MPa. Die Umsatzskala ist aufgespreizt.

In Übereinstimmung mit der Vorstellung mehrerer parallel verlaufender Abbaureaktionen (siehe Kapitel 6.3) wurde mit einem Modell einer Parallelreaktion nach Gl. (6.5) versucht, die anfangs festgestellte Temperaturabhängigkeit der Reaktionsordnung zu beseitigen und die experimentellen Daten genauer vorherzusagen, als dies das Modell einer Kinetik erster Ordnung erlaubte.

$$\frac{c_{\text{Gluc},0} - c_{\text{Gluc}}}{\tau} = k_1 c_{\text{Gluc}}^{n_1} + k_2 c_{\text{Gluc}}^{n_2} \quad (6.5)$$

Es konnte jedoch keine Verbesserung gegenüber dem einfachen Ansatz einer Reaktion erster Ordnung erreicht werden.

Insgesamt weisen die in Tabelle 6.2 zusammengestellten kinetischen Daten aus der Literatur starke Schwankungen bezüglich der Aktivierungsenergie auf. Die von *Skaates et al.* und aus Messdaten von *Kabyemela et al.* bestimmten Aktivierungsenergien stehen in guter Übereinstimmung mit dem eigenen Wert von 130 kJ mol^{-1} . In der Literatur beschriebene Experimente wurden bei unterschiedlichen Temperaturen, Drücken, Verweilzeiten und Eduktkonzentrationen²⁵ durchgeführt. Hier könnten jeweils unterschiedliche Abbaumechanismen bzw. Reaktionswege wirken. Zudem können gemäß Kapitel 4.1 durch die unterschiedlichen Reaktortypen und Wandmaterialien (z. B. *Lee et al.* Hastelloy C-276 und *Kabyemela et al.* Edelstahl) Abweichungen auftreten.

Tabelle 6.2: Kinetische Literaturdaten des Glucoseabbaus in heißem Hochdruckwasser [Kab-1997a, Lee-2002, Ols-1967, Ska-1981]. $n(\text{Gluc})$ = Ordnung bezüglich Glucose, k.A. = keine Angaben, * = eine Auswertung der Daten in [Kab-1997a] ergibt die angegebenen Werte für präexponentiellen Faktor k_0 und Aktivierungsenergie E_A , *Kabyemela et al.* selbst geben hiervon abweichend eine Aktivierungsenergie von 96 kJ mol^{-1} an.

	$T / ^\circ\text{C}$	p / MPa	O_2	$n(\text{Gluc})$	k_0	$E_A / \text{kJ mol}^{-1}$
<i>Olson</i>	110-140	2	ja	1,5	k.A.	112
<i>Skaates et al.</i>	180-260	3-10	ja	1	k.A.	130
<i>Kabyemela et al.</i> *	300-400	25-30	nein	1	$6,6 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$	123
<i>Lee et al.</i>	480-700	28	nein	1	$1,2 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$	68

6.4.2 Sauerstoffverbrauch

Als Maß für die Geschwindigkeit der deutlich langsameren Oxidation kann der Umsatz an Sauerstoff bzw. dessen Konzentrationsverlauf mit Verweilzeit und Temperatur kinetisch ausgewertet werden. Da Glucose überwiegend hydrothermal abgebaut wird und somit Sauerstoff erst mit den hydrothermalen Abbauprodukten reagiert, sollte die Oxidationsreaktion unabhängig von der Glucosekonzentration sein. Das Reaktionsnetzwerk der Abbauprodukte mit Sauerstoff wird durch das stark vereinfachte Schema (6.6) abgebildet. ZP steht für alle gebildeten Zwischenprodukte auf dem Weg von Glucose zu CO_2 und H_2O . Da die

²⁵ So wurden z. B. von *Lee et al.* im Vergleich zu eigenen Experimenten 30-mal höhere Eduktkonzentrationen eingesetzt.

Zwischenprodukte aus einer Vielzahl von C₆- bis C₁-Körpern mit sich im Laufe der Reaktion verändernden Einzelkonzentrationen bestehen, ist eine sinnvolle globale Konzentrationsangabe c_{ZP} schwierig festzulegen. In Kapitel 6.4.4 wird dies für die Bildung von CO und CO₂ dennoch versucht. Als oxidierte Produkte wurden im Experiment Bernsteinsäure, Glykolsäure, Ameisensäure, CO und CO₂ gefunden. Für eine globale Beschreibung der gemessenen Sauerstoffumsätze reicht schon ein einfacher kinetischer Ansatz nach Gleichung (6.7) aus. Dieses Modell mit Ordnung Null bezüglich der Zwischenproduktkonzentration ergab mit den experimentellen Daten bei den unterschiedlichen Temperaturen für die Reaktionsordnung bezüglich der Sauerstoffkonzentration den Wert 2.



$$\frac{c_{\text{O}_2,0} - c_{\text{O}_2}}{\tau} = k_2 c_{\text{O}_2}^{n_2} \quad (6.7)$$

In der Arrheniusauftragung (siehe Anhang F) zeigt sich von 300 - 400 °C ein linearer Verlauf der $\ln k$ -Werte mit einer **Aktivierungsenergie** von 144 kJ mol⁻¹ und einem **präexponentiellen Faktor** von $1,91 \cdot 10^{12} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Mit diesen Werten kann auch von Modell (6.7) korrekt wiedergegeben werden, dass bei 250 °C und 9 s nur geringer Sauerstoffumsatz < 1 % auftrat. In Abb. 6.47 und 6.48 ist die gute Übereinstimmung zwischen experimentellen und berechneten Sauerstoffumsätzen verdeutlicht. Bei höheren Temperaturen von 400 - 480 °C konnten im Arrheniusplot $\ln k$ -Werte nur schlecht durch eine Gerade wiedergegeben werden. Entweder kann hier das komplexe Reaktionsnetzwerk nur ungenau durch ein einfaches global-kinetisches Modell beschrieben werden oder die in Kapitel 6.2 geschilderten Betriebschwankungen bei Messungen im überkritischen Bereich schlagen sich in stark streuenden Geschwindigkeitskonstanten nieder. Im Sinne eines Mechanismuswechsels ergibt sich bei 400 - 480 °C eine Aktivierungsenergie von 276 kJ mol⁻¹ und ein präexponentieller Faktor von $2,19 \cdot 10^{22} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

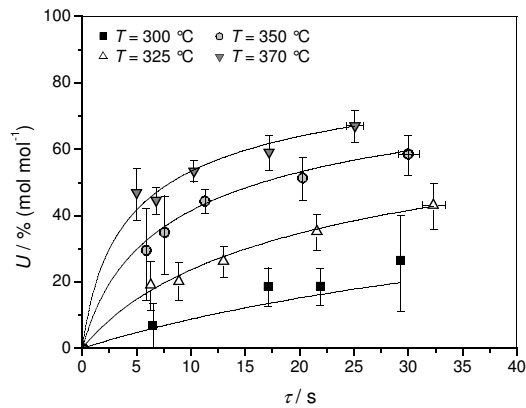


Abb. 6.47: Gemessene (Symbole) und mit einem Modell zweiter Ordnung berechnete (Linien) Sauerstoffumsätze bei 24 MPa, $w_{\text{Gluc},0} = 0,3 \text{ \% (g g}^{-1}\text{)}$ und stöchiometrischem Sauerstoffzusatz.

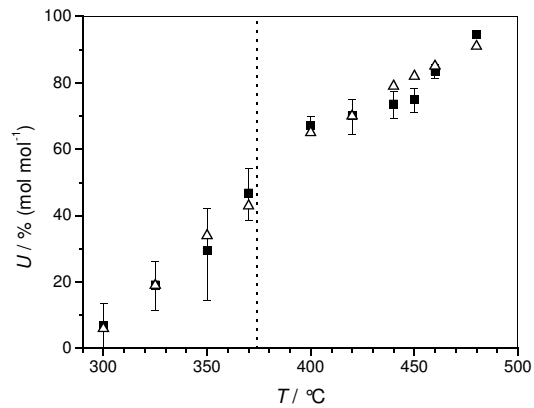


Abb. 6.48: Gemessene (Rechtecke) und mit einem Modell zweiter Ordnung berechnete (Dreiecke) Sauerstoffumsätze bei 4 - 7 s, 24 MPa ($T < 374 \text{ °C}$) / 34 MPa ($T > 374 \text{ °C}$), $w_{\text{Gluc},0} = 0,3 \text{ \% (g g}^{-1}\text{)}$ und stöchiometrischem Sauerstoffzusatz. Gepunktete Linie: kritische Temperatur 374 °C.

6.4.3 Abschätzung der Braunproduktbildung

Beim hydrothermalen Glucoseabbau wurde die Bildung von festen Braunprodukten beobachtet. Da diese selbst nicht quantifiziert werden konnten, soll eine Abschätzung der Menge an Braunprodukten über die Verluste in der Kohlenstoffbilanz erfolgen. In der Kohlenstoffbilanz werden für den austretenden Reaktorstrom nur analysierte Produkte erfasst. Da in den HPLC-Chromatogrammen nicht alle Reaktionsprodukte identifiziert werden konnten, setzen sich die Verluste aus den Braunprodukten aber auch aus anderen, unbekannten Substanzen zusammen. Vermutlich liegt die tatsächlich gebildete Menge an Braunprodukten deutlich unter der so abgeschätzten Menge. Zur Beschreibung der globalen Bildungskinetik (als Abnahme des C-Bilanzwertes X_C nach Anhang D, in Gl. (6.8) in % einzusetzen) wurde wieder ein einfaches kinetisches Modell vom Typ (6.4) herangezogen.

$$\frac{100 - X_C}{\tau} = k_C X_C^{n_C} \quad (6.8)$$

Bereichsweise ergab sich für 250 - 325 °C die Reaktionsordnung 3, eine **Aktivierungsenergie** von 88 kJ mol^{-1} und ein **präexponentieller Faktor** von $4,23 \cdot 10^2 \text{ s}^{-1}$ und für 325 - 420 °C die

Ordnung 4, eine Aktivierungsenergie von $-8,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ und ein präexponentieller Faktor von $3,14 \cdot 10^{-8} \text{ s}^{-1}$. Die negative Aktivierungsenergie im oberen Temperaturbereich drückt die gemessene Verbesserung der Kohlenstoffbilanz mit steigender Temperatur ab 370 °C aus.

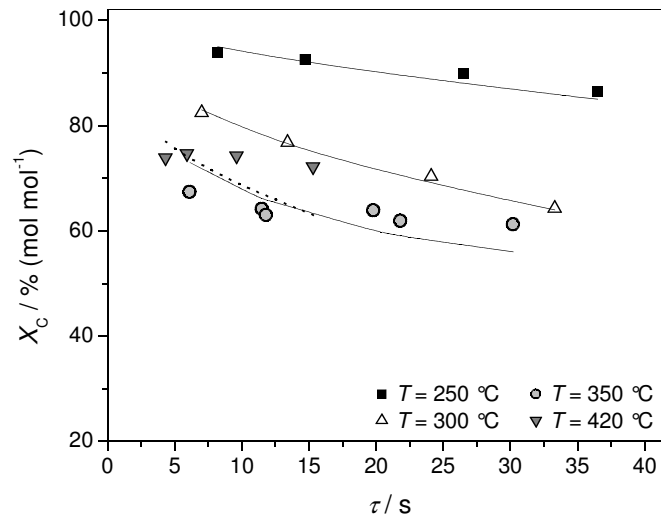


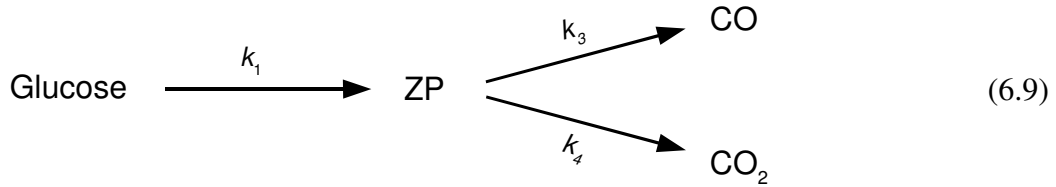
Abb. 6.49: Gemessene (Symbole) und mit Modell (6.3) berechnete (Linien) Kohlenstoffbilanzen bei 24 MPa ($T < 374 \text{ °C}$) / 34 MPa ($T > 374 \text{ °C}$) und $w_{\text{Gluc},0} = 0,3 \text{ \% (g g}^{-1}\text{)}$. $T < 374 \text{ °C}$: durchgezogene Linien und $T > 374 \text{ °C}$: gepunktete Linie. Zur Übersichtlichkeit sind nur ausgewählte Temperaturen dargestellt. Die Modellanpassung erfolgte für alle gemessenen Temperaturen 250 - 420 °C.

Die ermittelten Parameter Reaktionsordnung, Aktivierungsenergie und präexponentieller Faktor haben keinerlei anschaulichen Hintergrund und dienen lediglich dazu, die gemessenen Verluste in der Kohlenstoffbilanz mit Verweilzeit und Temperatur mathematisch in eine Berechnungsformel zu fassen. Wie in Abb. 6.49 verdeutlicht, gelingt dies bei höheren Temperaturen nur schlecht. Da es sich aber nur um eine Abschätzung handelt, ist die erzielte Genauigkeit durchaus ausreichend.

6.4.4 Bildung von Kohlendioxid und Kohlenmonoxid

Nach Untersuchungen von *Holgate et al.* (siehe Kapitel 4.4.2) sollte die Oxidation von CO in überkritischem Wasser so langsam verlaufen, dass sie bei den Versuchen zur Oxidation von Glucose zu vernachlässigen ist [Hol-1992]. Bei 420 - 480 °C, 24,6 MPa und 6 - 9 s, also Verweilzeiten und Temperaturen ähnlich den in dieser Arbeit vermessenen, fanden *Holgate et al.* unter stöchiometrischer Sauerstoffzufuhr (bezüglich einer Oxidation zu CO_2) Umsätze an

CO von 4 - 15 % (mol mol⁻¹). Eigene CO-Konzentrationen lagen allerdings in überkritischem Wasser je nach Temperatur bei 3 - 13 mmol L⁻¹ und damit um den Faktor 2 - 5 über denen von *Holgate et al.* Es wurde zunächst ein vereinfachtes kinetisches Modell (6.9) ohne CO-Oxidation zugrunde gelegt (vgl. Anhang F). Ausgehend von den Produkten der hydrothermalen Versuche bei 300 - 370 °C, die im Mittel drei Kohlenstoffatome pro Molekül enthalten, wurde als Zwischenprodukt ZP ein C₃-Körper C₃(H₂O)_x angenommen. Die Bildungsgeschwindigkeit von ZP in Gleichung (6.11) folgt aus dem in Kapitel 6.4.1 für den Glucoseabbau ermittelten Ansatz erster Ordnung mit den dort ermittelten Werten für die Geschwindigkeitskonstante k_1 .



$$\frac{c_{\text{Gluc},0} - c_{\text{Gluc}}}{\tau} = k_1 c_{\text{Gluc}} \quad (6.10)$$

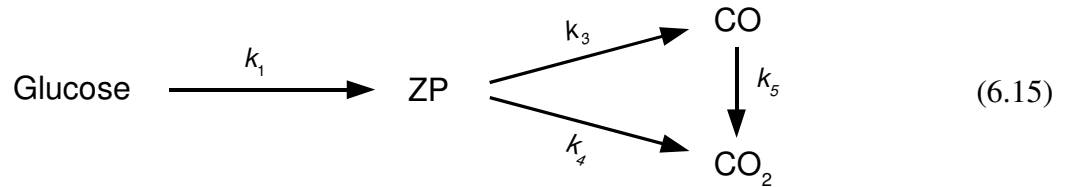
$$\frac{c_{\text{ZP}}}{\tau} = 2k_1 c_{\text{Gluc}} - k_3 c_{\text{ZP}}^{n_{3a}} c_{\text{O}_2}^{n_{3b}} - k_4 c_{\text{ZP}}^{n_{4a}} c_{\text{O}_2}^{n_{4b}} \quad (6.11)$$

$$\frac{c_{\text{O}_2,0} - c_{\text{O}_2}}{\tau} = \frac{3}{2} k_3 c_{\text{ZP}}^{n_{3a}} c_{\text{O}_2}^{n_{3b}} + 3k_4 c_{\text{ZP}}^{n_{4a}} c_{\text{O}_2}^{n_{4b}} \quad (6.12)$$

$$\frac{c_{\text{CO}}}{\tau} = 3k_3 c_{\text{ZP}}^{n_{3a}} c_{\text{O}_2}^{n_{3b}} \quad (6.13)$$

$$\frac{c_{\text{CO}_2}}{\tau} = 3k_4 c_{\text{ZP}}^{n_{4a}} c_{\text{O}_2}^{n_{4b}} \quad (6.14)$$

Mit diesem vereinfachten Modell ergab sich keine zufrieden stellende Wiedergabe der gemessenen Konzentrationsverläufe von CO und CO₂. Wie zuvor in Kapitel 6.2 angesprochen, wird bei eigenen Messungen schon ab 350 °C im Sinne einer Oxidation von CO eine leichte Abnahme der CO-Konzentration mit langen Verweilzeiten beobachtet. Daher wurde das Reaktionsschema (6.9) um die Oxidation von CO erweitert (vgl. Anhang F).



$$\frac{c_{\text{Gluc},0} - c_{\text{Gluc}}}{\tau} = k_1 c_{\text{Gluc}} \quad (6.16)$$

$$\frac{c_{\text{ZP}}}{\tau} = 2k_1 c_{\text{Gluc}} - k_3 c_{\text{ZP}}^{n_{3a}} c_{\text{O}_2}^{n_{3b}} - k_4 c_{\text{ZP}}^{n_{4a}} c_{\text{O}_2}^{n_{4b}} \quad (6.17)$$

$$\frac{c_{\text{O}_2,0} - c_{\text{O}_2}}{\tau} = \frac{3}{2} k_3 c_{\text{ZP}}^{n_{3a}} c_{\text{O}_2}^{n_{3b}} + 3k_4 c_{\text{ZP}}^{n_{4a}} c_{\text{O}_2}^{n_{4b}} + \frac{1}{2} k_5 c_{\text{CO}}^{n_{5a}} c_{\text{O}_2}^{n_{5b}} \quad (6.18)$$

$$\frac{c_{\text{CO}}}{\tau} = 3k_3 c_{\text{ZP}}^{n_{3a}} c_{\text{O}_2}^{n_{3b}} - k_5 c_{\text{CO}}^{n_{5a}} c_{\text{O}_2}^{n_{5b}} \quad (6.19)$$

$$\frac{c_{\text{CO}_2}}{\tau} = 3k_4 c_{\text{ZP}}^{n_{4a}} c_{\text{O}_2}^{n_{4b}} + k_5 c_{\text{CO}}^{n_{5a}} c_{\text{O}_2}^{n_{5b}} \quad (6.20)$$

Eine Modellierung der Experimente unter Variation des Eduktmassenanteils von 0,2 auf 1,2 % (g g⁻¹) Glucose bei 300 und 370 °C ergab für die Ordnungen der CO-Bildung $n_{3a} = 1$ und $n_{3b} = 0,75$ und für die Ordnungen der CO₂-Bildung $n_{4a} = 0,75$ und $n_{4b} = 1$ (siehe Anhang F). Zur Modellanpassung wurden nur Konzentrationsverläufe von CO und CO₂ herangezogen. Gemessene Konzentrationsverläufe von Sauerstoff können von Modell (6.15) nicht korrekt vorhergesagt werden, da der Sauerstoffeinbau in hydrothermale Zwischen-

produkte im Modell nicht berücksichtigt wird. Daher wurde der Konzentrationsverlauf von Sauerstoff nicht zur Anpassung herangezogen. Die Ordnungen der CO-Oxidation konnten mit den experimentellen Daten nicht bestimmt werden und wurden gemäß den Untersuchungen von *Holgate et al.* mit $n_{5a} = 1$ und $n_{5b} = 0,3$ gewählt [Hol-1992]. Mit den so ermittelten Reaktionsordnungen wurden Konzentrationsverläufe bei 300 - 370 °C modelliert. Um die numerische Lösungssuche in die gewünschte Richtung zu lenken bzw. einen klaren Trend der Geschwindigkeitskonstanten mit der Temperatur zu erhalten, war es erforderlich, für alle Geschwindigkeitskonstanten ein Arrheniusverhalten zu unterstellen. Als **Aktivierungsenergien** und **präexponentielle Faktoren** der beteiligten Reaktionen ergaben sich die in Tabelle 6.3 aufgeführten Werte. Hier sind auch die kinetischen Parameter von Glucoseabbau und Sauerstoffverbrauch aus Kapitel 6.4.1 und 6.4.2 noch einmal zusammengestellt.

Tabelle 6.3: Kinetische Parameter des Glucoseabbaus, des Sauerstoffverbrauchs und der CO- und CO₂-Bildung. * = bei Temperaturen über 420 °C erfolgt der Glucoseabbau so schnell, dass bei den untersuchten Verweilzeiten nur geringe Restkonzentrationen an Edukt gemessen werden.

Reaktion	Modellgleichung	Gültigkeitsbereich	Reaktionsordnung n	Aktivierungsenergie $E_A / \text{kJ mol}^{-1}$	präexponentieller Faktor $k_0 / \text{mol}^{1-n} \text{L}^{n-1} \text{s}^{-1}$
Glucoseabbau	(6.4)	*250 - 420 °C	1	130	$1,25 \cdot 10^{11}$
Sauerstoffverbrauch	(6.7)	250 - 400 °C	2	144	$1,91 \cdot 10^{12}$
		400 - 480 °C	2	276	$2,19 \cdot 10^{22}$
CO-Bildung	(6.17) - (6.19)	300 - 370 °C	$n_{3a} = 1$ $n_{3b} = 0,75$	139	$2,30 \cdot 10^{11}$
CO-Oxidation	(6.18) - (6.20)	300 - 370 °C	$n_{5a} = 1$ $n_{5b} = 0,3$	31,3	56,2
CO ₂ -Bildung	(6.17), (6.18) und (6.20)	300 - 370 °C	$n_{4a} = 0,75$ $n_{4b} = 1$	136	$4,87 \cdot 10^{10}$

In den Abb. 6.50 - 6.53 ist die resultierende Modellvorhersage mit Experimenten verglichen.

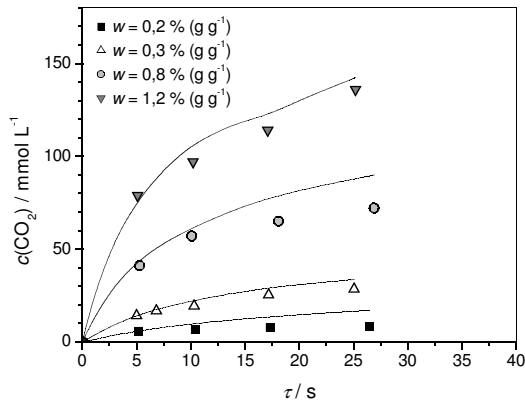


Abb. 6.50: Gemessene (Symbole) und mit Modell (6.15) berechnete (Linien) Konzentrationen an CO_2 bei 370 °C und 24 MPa. Variation der Eduktkonzentration.

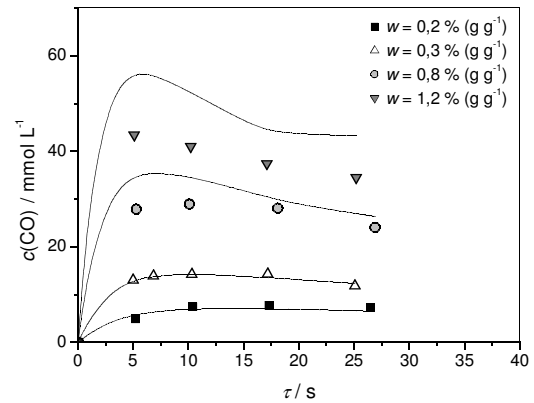


Abb. 6.51: Gemessene (Symbole) und mit Modell (6.15) berechnete (Linien) Konzentrationen an CO bei 370 °C und 24 MPa. Variation der Eduktkonzentration.

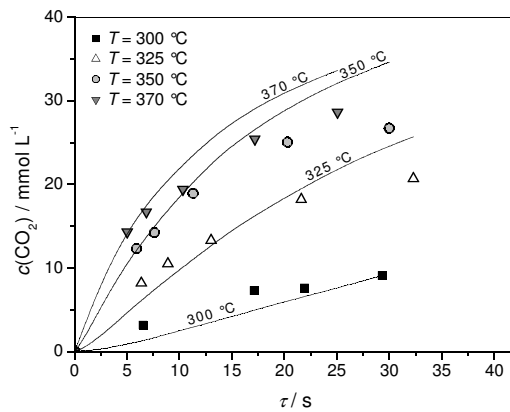


Abb. 6.52: Gemessene (Symbole) und mit Modell (6.15) berechnete (Linien) Konzentrationen an CO_2 bei 24 MPa und $w_{\text{Gluc},0} = 0,3 \text{ \% (g g}^{-1}\text{)}$. Temperaturvariation.

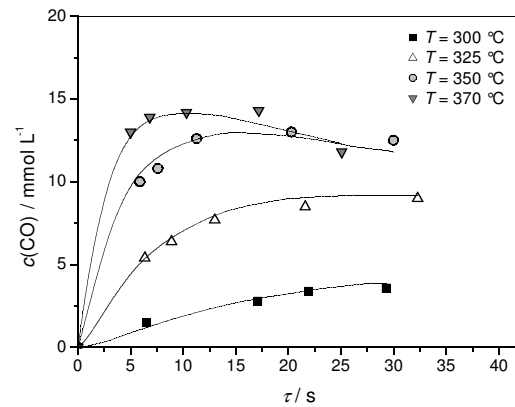


Abb. 6.53: Gemessene (Symbole) und mit Modell (6.15) berechnete (Linien) Konzentrationen an CO bei 24 MPa und $w_{\text{Gluc},0} = 0,3 \text{ \% (g g}^{-1}\text{)}$. Temperaturvariation.

Wie exemplarisch bei 370 °C gezeigt, wird der Einfluss der Eduktkonzentration von Modell (6.15) nur mäßig wiedergegeben. Eine Temperaturvariation bei $w_{\text{gluc},0} = 0,3 \text{ \% (g g}^{-1}\text{)}$ wird hingegen bezüglich der CO-Bildung gut wiedergegeben. Bezüglich der CO_2 -Bildung sagt Modell (6.15) für hohe Temperaturen und lange Verweilzeiten deutlich zu hohe Werte voraus. Zum einen handelt es sich, wie bereits eingangs erwähnt, bei dem formulierten Modell um eine stark vereinfachte Abbildung eines komplizierten Reaktionsnetzwerks. So wird zum Beispiel dem Einbau von Sauerstoff in hydrothermale Zwischenprodukte nicht Rechnung getragen. Eine Modellerweiterung unter Berücksichtigung der Bildung oxidierter Zwischen-

produkte (Ameisensäure, Glykolsäure und Bernsteinsäure zusammengefasst) könnte eventuell bessere Resultate liefern. Zum anderen wurden möglicherweise die optimalen Parameter für Modell (6.15) noch nicht endgültig ermittelt. Das von *Presto* eingesetzte Newton-Verfahren zur numerischen Lösungssuche „läuft“ bei Modell (6.15) schnell in lokale Minima. Reaktionsordnungen mussten von Hand variiert werden und die Wahl der Startwerte für die präexponentiellen Faktoren und Aktivierungsenergien hatte einen ausgesprochen starken Einfluss auf die gefundene Lösung.

Eine Ausdehnung von Modell (6.15) auf überkritische Temperaturen mit den im unterkritischen Bereich ermittelten Parametern von Tabelle 6.3 als Startwerten ergab keine zufrieden stellende Anpassung an die experimentellen Daten. Auch eine Variation der Startwerte für präexponentielle Faktoren und Aktivierungsenergien brachte keine wesentliche Verbesserung. Möglicherweise wechselt beim Übergang auf überkritische Temperaturen der Reaktionsmechanismus.

Abweichend zu den Ergebnissen von *Holgate et al.* [Hol-1992] tritt nach der eigenen Modellierung schon bei niedriger Temperatur eine signifikante Oxidation von CO zu CO₂ auf. In beiden Fällen wurde Inconel 625 als Reaktormaterial verwendet, ein unterschiedlicher katalytischer Wandeinfluss ist also höchstens über unterschiedliche Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnisse erklärbar. Sehr wohl kommen als Ursachen der im Fall des oxidativen Glucoseabbaus beschleunigten CO-Oxidation eine Katalyse durch gebildete Zwischenprodukte (die ja bei der reinen CO-Oxidation nicht anwesend waren) oder eine höhere CO- und Sauerstoffkonzentration (Faktor 2 - 5 je nach Temperatur) in Frage.

Der beim Verbrauch von Sauerstoff und der Bildung von CO und CO₂ um 400 °C postulierte Wechsel des Reaktionsmechanismus ist möglicherweise den sich stark verändernden Lösungsmitelegenschaften von Wasser zuzurechnen (siehe Tabelle 6.4). So nimmt bei 35 MPa sowohl die Lösungsmittelpolarität als auch die Autoprotolyse bzw. die Konzentration an Protonen und Hydroxid-Ionen in der Nähe von 400 °C besonders drastisch ab. Man beachte in diesem Zusammenhang die logarithmische Natur des pK_W -Wertes. Verändern sich die Lösungsmitelegenschaften stark, beeinflusst dies die Reaktionswege bis hin zu einem möglichen Wechsel des Reaktionsmechanismus. Nach *Antal et al.* werden bei K_W -Werten

oberhalb $10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ kg}^{-2}$ ionische, darunter eher nichtionische Reaktionsmechanismen bevorzugt [Ant-1987]. Wird bei Drücken nahe dem kritischen Druck 22,1 MPa noch ein Wechsel der Lösungsmiteileigenschaften nahe der kritischen Temperatur 374 °C beobachtet, so verschiebt sich dieser Wechsel mit steigendem Druck hin zu höheren Temperaturen.

Tabelle 6.4: Lösungsmiteileigenschaften von Wasser mit Druck und Temperatur: die relative Dielektrizitätskonstante als Maß für die Lösungsmittelpolarität und der pK_w -Wert als Maß für die Autoprotolyse des Wassers [Mar-1981, NBS-1988]. Fett markiert: drastische Eigenschaftsänderungen.

	p / MPa	25 °C	350 °C	375 °C	400 °C	450 °C
rel. Dielektrizitätskonstante ϵ_r	20	79,2	14,1	2,0	1,6	1,4
	30	79,6	15,7	12,0	6,0	2,1
	40	78,0	16,8	13,8	10,5	3,9
Ionenprodukt des Wassers pK_w	25	13,9	11,8	12,9	19,4	21,6
	35	13,9	11,5	12,0	13,1	17,9
	40	13,9	11,3		12,5	16,1

7 Ergebnisse der Versuche zu Aminosäuren in unter- und überkritischem Wasser

Die Untersuchungen zum Verhalten von Aminosäuren in heißem Hochdruckwasser mit und ohne Sauerstoff wurden im Rahmen einer vom Autor betreuten Diplomarbeit durchgeführt [Ber-2005]. In diesem Kapitel werden die wesentlichen experimentellen Ergebnisse in konzentrierter Form präsentiert. Neue Ergebnisse von ausstehenden CO_2 -Bestimmungen über BaCO_3 -Fällung wurden eingearbeitet. In [Ber-2005] vorgeschlagene Reaktionsnetzwerke wurden kritisch hinterfragt, in den Kontext mit in Kapitel 4.4 vorgestellten Reaktionen von Abbauprodukten gesetzt und teils untermauert, aber auch teils modifiziert oder verfeinert. Mit der Oxidation von Alanin und Glycin in unter- und überkritischem Wasser wurde Neuland betreten. Es war nicht bekannt, wie schnell und über welche Reaktionswege die Aminosäuren abgebaut werden.

Der Einbau einer elektrischen Vorheizung für das Mischungsstück vor dem Reaktoreintritt erlaubte bei den Versuchen mit Aminosäuren auch bei 450 °C eine Variation der Verweilzeit. Die in Kapitel 6.1 und 6.2 bei überkritischen Temperaturen geschilderte instabile Betriebsweise und begrenzte Heizleistungsübertragung auf das Fluid wurden durch Beheizen des Mischungsstücks deutlich verbessert.

7.1 Hydrothermale Zersetzung von Alanin und Glycin

In der Literatur ist nur wenig Information zu den Abbaureaktionen von Alanin und Glycin in überkritischem Wasser zu finden. Um einen Überblick über die anzustrebenden Versuchsbedingungen und die entstehenden Produkten zu erlangen, wurden in einer Versuchsanlage mit dem **Strömungsrohr-Reaktor Vorversuche** mit Alanin ohne Zugabe von Sauerstoff bei folgenden Betriebsbedingungen durchgeführt:

- Temperaturvariation 150 - 400 °C in 50 °C Schritten
- Verweilzeitvariation 2 - 90 s in Abhängigkeit von den durch Druck und Temperatur gegebenen Dichten
- Druckvariation 24 und 34 MPa
- Feedkonzentration $w_{\text{Ala},0} = 1,0 \text{ \% (g g}^{-1}\text{)}$.

Aufgrund der Ergebnisse der Alanin-Vorversuche wurden die Vorversuche mit Glycin eingeschränkt und mit gleicher Feedkonzentration 1,0 % (g g⁻¹) nur bei 24 MPa und den Temperaturen 250, 300 und 350 °C durchgeführt. Umsätze und Ausbeuten der Vorversuche finden sich in [Ber-2005].

Aufbauend auf den Ergebnissen der Vorversuche wurde die hydrothermale Zersetzung von Alanin und Glycin in nah- und überkritischem Wasser in der **Differentialkreislaufreaktoranlage** bei folgenden Bedingungen untersucht:

- Temperaturvariation 250 - 450 °C in 50 °C Schritten
- Verweilzeitvariation 2,5 - 35 s in Abhängigkeit von den durch Druck und Temperatur gegebenen Dichten
- Druckvariation 24 und 34 MPa, bei überkritischen Temperaturen nur 34 MPa
- Variation des Massenanteils Alanin $w_{\text{Ala},0} = 1,0$ und $2,0 \text{ \% (g g}^{-1}\text{)}$,
Glycin nur $w_{\text{Gly},0} = 1,0 \text{ \% (g g}^{-1}\text{)}$.

Wie zuvor bei den Versuchen mit Glucose konnten im überkritischen Bereich wegen instabilem Anlagenverhalten keine Druckvariationen durchgeführt werden. Die Konzentrationsvariation auf 2 % (g g⁻¹) Alanin wurde nur im unterkritischen Bereich bei 24 MPa durchgeführt.

Der pH -Wert von Reaktorproben stieg in den hydrothermalen Versuchen mit Alanin und Glycin durch gebildete basische Reaktionsprodukte: hatte der Reaktorfeed einen pH von 5, so erhöhte sich der pH des Reaktorausstrags bei 300 °C auf 6 - 7,5, bei 350 °C auf 7,5 - 8 und bei 400 und 450 °C auf 8 - 9. Wie Gleichgewichtsberechnungen zeigen, lagen gebildetes CO_2 und NH_3 daher zum Großteil nicht gasförmig sondern als in Wasser gelöstes HCO_3^- und NH_4^+ vor (siehe Anhang B). Es wurde eine geringe Gasbildung festgestellt. Da der Gasfluss zu niedrig war, wurde CO_2 ausschließlich als HCO_3^- über relativ ungenaue Fällung mit $Ba(OH)_2$ (siehe Kapitel 5.3) bestimmt. Einige Reaktorproben konnten aufgrund zu geringer Probenmengen nicht vermessen werden.

Hydrothormaler Alaninabbau

Ausgehend von geringem Umsatz $\leq 5\%$ bei 300 °C erfährt der hydrothermale Alaninabbau mit zunehmender Temperatur (und Verweilzeit) eine rasche Beschleunigung: bei 350 °C werden im untersuchten Verweilzeitfenster bis zu 74 % und bei 400 °C bis zu 100 % Alanin umgesetzt (Abb. 7.1).

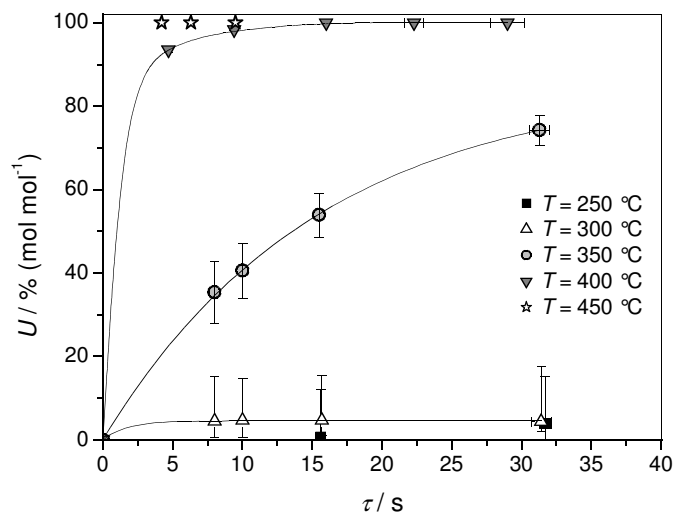


Abb. 7.1: Alaninumsatz bei 34 MPa und $w_{Ala,0} = 1\%$ ($g\ g^{-1}$) in Abhängigkeit von Verweilzeit und Temperatur. Die Fehlerkreuze zeigen die maximalen Messwertschwankungen bei Verweilzeit und Umsatz. Sehr kleine Abweichungen in Symbolgröße sind nicht dargestellt. Linien: Trend der Messwerte.

Die Reaktionsprodukte sind vor allem Ethylamin, CO_2 , Milchsäure, NH_3 und Acetaldehyd. In geringen Mengen oder gar Spuren werden Propionsäure, Essigsäure und Ameisensäure

gefunden. In Abb. 7.2 - 7.3 sind auf Kohlenstoff bezogene Ausbeuten gebildeter Produkte bei verschiedenen Temperaturen und Verweilzeiten aufgetragen. Durch die verwendete ungenaue Fällungs-Analytik kommt es bei den CO_2 -Ausbeuten in Abb. 7.2 - 7.3 zu Ausreißern. Da Ethylamin über Decarboxylierung entsteht, müsste theoretisch mindestens so viel CO_2 wie Ethylamin gefunden werden.

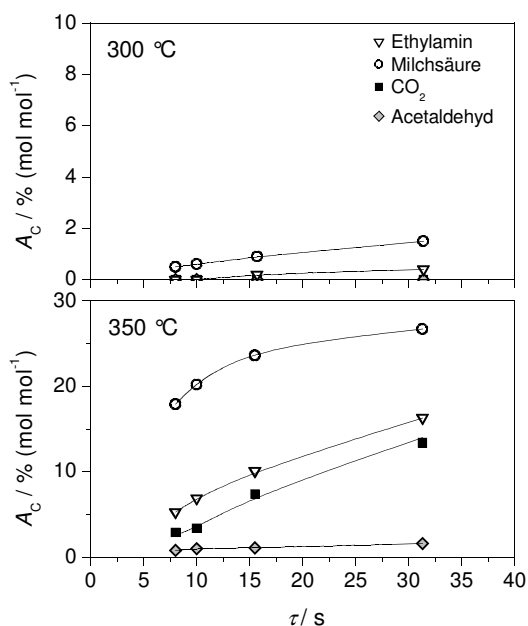


Abb. 7.2: Auf Kohlenstoff bezogene Ausbeuten A_C der hydrothermalen Abbauprodukte von Alanin in unterkritischem Wasser bei 34 MPa und $w_{\text{Ala},0} = 1 \text{ \% (g g}^{-1}\text{)}$ in Abhängigkeit von Verweilzeit und Temperatur. Die Ausbeuteskalen sind aufgespreizt. Linien: Trend der Messwerte.

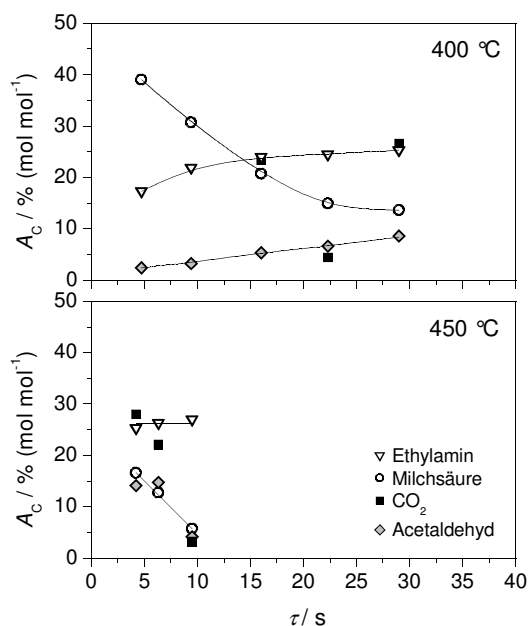


Abb. 7.3: Auf Kohlenstoff bezogene Ausbeuten A_C der hydrothermalen Abbauprodukte von Alanin in überkritischem Wasser bei 34 MPa und $w_{\text{Ala},0} = 1 \text{ \% (g g}^{-1}\text{)}$ in Abhängigkeit von Verweilzeit und Temperatur. Linien: Trend der Messwerte.

Die hydrothermalen Hauptreaktionen von Alanin sind die Decarboxylierung zu Ethylamin und die Desaminierung zu Milchsäure. Beide Reaktionen treten parallel nebeneinander auf. Die Experimente zeigen, dass Ethylamin bei den untersuchten Bedingungen und Verweilzeiten sich refraktär verhält und selbst bei 450 °C nicht abgebaut wird. Nach Kapitel 4.4 reagiert Milchsäure zu Acetaldehyd und Propionsäure ab. Bei unterkritischen Temperaturen wird Milchsäure aufgebaut, Acetaldehyd ist zu vernachlässigen. Bei überkritischen Temperaturen wird Milchsäure mit zunehmender Verweilzeit abgebaut, während im Gegenzug Acetaldehyd entsteht. Acetaldehyd reagiert nach *Li et al.* in heißem Hochdruckwasser nur langsam weiter [Li-1999]. Produkte sind Essigsäure und kleinere Fragmente wie z. B. CH_4 [Lir-1993].

Propionsäure wird in Übereinstimmung mit hydrothermalen Versuchen zur Milchsäure-zersetzung von *Lira* und *McCrackin* aus Milchsäure gebildet und tritt erst über 400 °C bei langen Verweilzeiten und nur in geringen Konzentrationen auf [Lir-1993].

Die Entstehung der gefundenen Produkte ist schematisch in Abb. 7.4 illustriert.

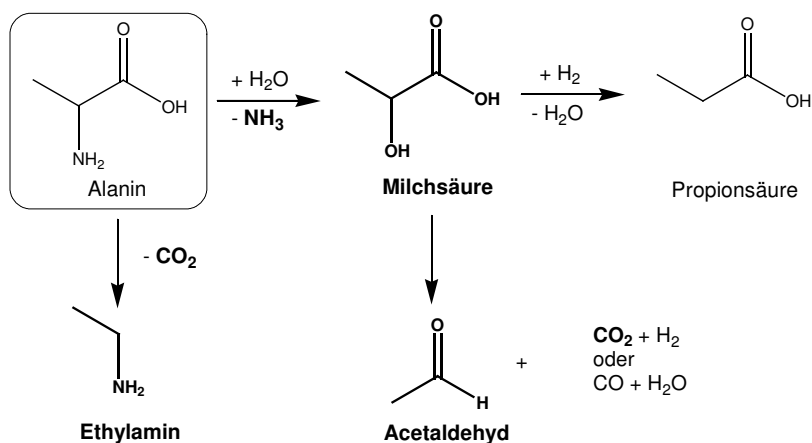


Abb. 7.4: Reaktionsnetzwerk des hydrothermalen Abbaus von Alanin in unter- und überkritischem Wasser. Hauptprodukte sind fett markiert.

Das Verhältnis von Milchsäure und Ethylamin unterschied sich zwischen den Vorversuchen und den Hauptversuchen deutlich. Die maximale Ausbeute an Ethylamin blieb fast identisch, aber die maximale Ausbeute an Milchsäure war in den Hauptversuchen bis zu 3-mal höher als in den Vorversuchen. Dies könnte auf einen katalytischen Einfluss der unterschiedlichen Wandmaterialien der Reaktoren zurückzuführen sein (Strömungsrohrreaktor: Edelstahl, Differentialkreislaufreaktor: Inconel 625). Eine andere Erklärung könnte der jeweils verwendete Reaktortyp sein (Vorversuche: Strömungsrohr, Hauptversuche: Differentialkreislaufreaktor). Unterscheiden sich die parallel verlaufenden Reaktionen von Alanin zu Ethylamin und Milchsäure in ihrer Reaktionsordnung, so wird ein Produkt in Abhängigkeit vom Reaktortyp bevorzugt gebildet.

Nimmt man offensichtliche Ausreißer durch fehlerhafte CO₂-Bestimmung wie bei 400 °C / 22 s und 450 °C / 9 s heraus, schließen die C-Bilanzen mit 73 - 99 % mäßig. Vermutlich trat vor allem bei überkritischen Temperaturen in Anlehnung an Experimente von *Schmieder et al.* Vergasung des Alanins und seiner Abbauprodukte zu CH₄, CO₂, CO und H₂ auf

[Sch-2000]. Die N-Bilanzen haben angesichts der ungenauen NH_4^+ -Bestimmung (siehe Kapitel 5.3) bei allen Experimenten mit Aminosäuren nur orientierenden Charakter und schließen bei den Versuchen zum hydrothermalen Abbau von Alanin mit 80 - 143 %.

In der Literatur angegebene Produkte (siehe Kapitel 4.3 und 4.4) wie Ethylamin, Milchsäure und Acetaldehyd konnten damit bestätigt werden. Acrylsäure und Brenztraubensäure hingegen wurden nicht detektiert. Das Dipeptid konnte ebenfalls nicht nachgewiesen werden.

Hydrothormaler Glycinabbau

Der hydrothermale Glycinabbau (siehe Abb. 7.5) verläuft schneller als der von Alanin: bei 300 °C werden bis zu 24 %, bei 350 °C sogar bis zu 92 % Glycin umgesetzt. Ab 400 °C findet vollständiger Umsatz statt.

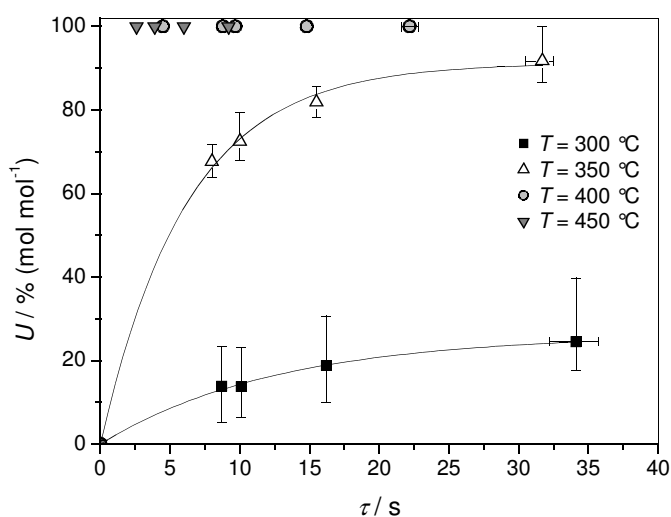


Abb. 7.5: Glycinumsatz bei 34 MPa und $w_{\text{Gly},0} = 1 \text{ \%}$ (g g^{-1}) in Abhängigkeit von Verweilzeit und Temperatur. Linien: Trend der Messwerte.

Als Produkte entstehen hauptsächlich Methylamin und CO_2 , in geringen Mengen Diketo-piperazin und Glykolsäure sowie in Spuren Essigsäure, Formaldehyd und Ameisensäure. Es wurde wieder geringe Gasbildung festgestellt. Über Fällung ergaben sich, vermutlich wegen zu hohen Probenalters und Ausgasen aus der Probe, durchweg zu niedrige Gehalte an CO_2 . Da nach Gl. (7.1) CO_2 über Decarboxylierung von Glycin zu Methylamin freigesetzt wird, wurden die CO_2 -Ausbeuten an Methylamin gekoppelt.



Es fällt auf, dass der Anteil am Desaminierungsprodukt Glykolsäure im Vergleich zur analogen Milchsäure der Alaninversuche sehr gering ist. Glycin reagiert bevorzugt über Decarboxylierung zu Methylamin (siehe Abb. 7.6 und 7.7). Dieses verhält sich ähnlich wie Ethylamin bei den Alaninversuchen refraktär: bei unterkritischen Temperaturen wird es mit zunehmender Verweilzeit und Temperatur aufgebaut, bei überkritischen Temperaturen finden sich mit Verweilzeit und Temperatur konstante Ausbeuten und Selektivitäten. Die Bildung von Diketopiperazin kann bei Temperaturen über 350 °C vernachlässigt werden. Die Reaktionswahrscheinlichkeit der Dimerisierung zu Diketopiperazin sollte stark von der Glycinkonzentration abhängen. Wenn die Glycinkonzentration, wie bei überkritischen Temperaturen der Fall, sehr schnell durch Decarboxylierung zu Methylamin gesenkt wird, erfolgt auch nur wenig Dimerisierung.

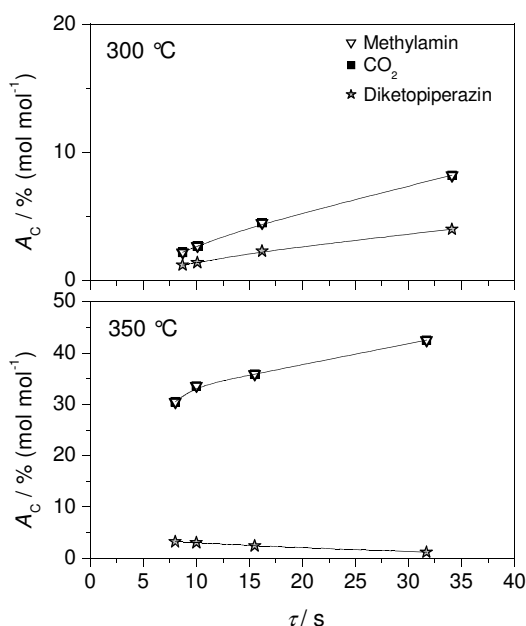


Abb. 7.6: Auf Kohlenstoff bezogene Ausbeuten A_C der hydrothermalen Abbauprodukte von Glycin in unterkritischem Wasser bei 34 MPa und $w_{\text{Gly},0} = 1 \text{ \% (g g}^{-1}\text{)}$ in Abhängigkeit von Verweilzeit und Temperatur. Die Ausbeuteskalen sind aufgespreizt. CO_2 -Ausbeuten sind an Methylamin gekoppelt und die Symbole liegen direkt unter denen von Methylamin. Linien: Trend der Messwerte.

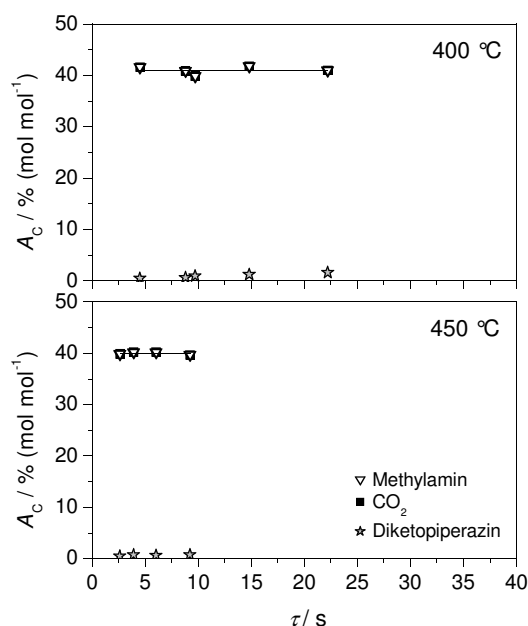


Abb. 7.7: Auf Kohlenstoff bezogene Ausbeuten A_C der hydrothermalen Abbauprodukte von Glycin in überkritischem Wasser bei 34 MPa und $w_{\text{Gly},0} = 1 \text{ \% (g g}^{-1}\text{)}$ in Abhängigkeit von Verweilzeit und Temperatur. Linien: Trend der Messwerte.

Die vermutlichen Entstehungswege sind in Abb. 7.8 dargestellt.

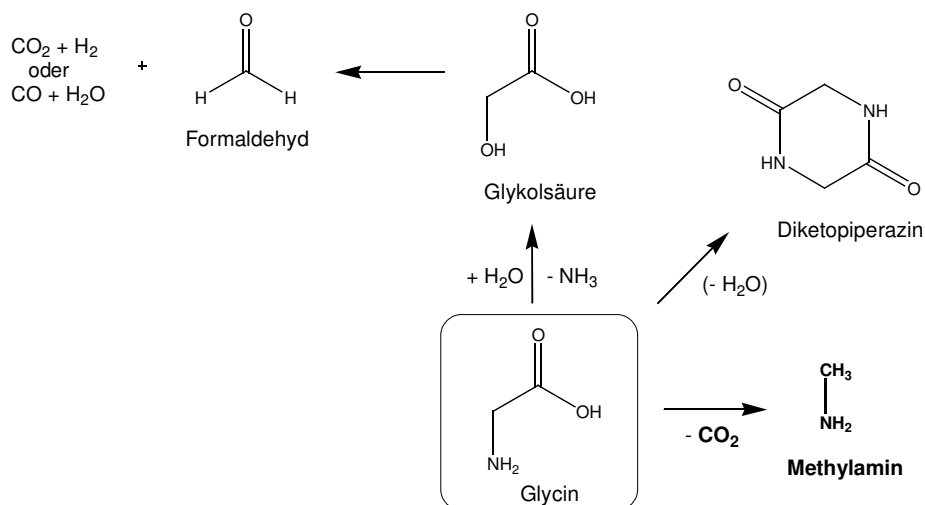


Abb. 7.8: Reaktionsnetzwerk der hydrothermalen Abbauprodukte von Glycin in unter- und überkritischem Wasser.

Als Analogieschluss zu der hydrothermalen Abreaktion von Milchsäure zu Acetaldehyd (Kapitel 4.4) lässt sich vermuten, dass aus Glykolsäure Formaldehyd gebildet wird, welcher wiederum zu Ameisensäure, Methanol, CO und CO_2 weiterreagiert. Methanol wurde nicht gefunden, ist aber in kleinen Konzentrationen mit der HPLC-Analytik schlecht zu detektieren und könnte trotzdem entstanden sein. Die Bildung von Diketopiperazin in Anlehnung an [Vol-1990] ist in Abb. 7.9 schematisch veranschaulicht. C-Bilanzen schließen sowohl bei unter- als auch überkritischen Temperaturen mit 81 - 99 % akzeptabel. N-Bilanzen schließen mit 80 - 98 %.

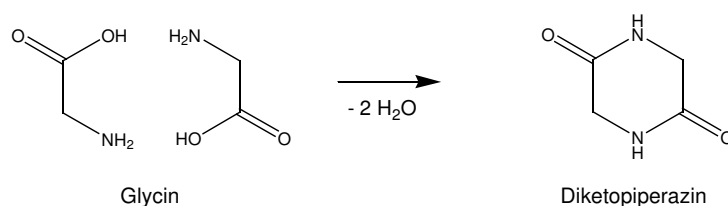


Abb. 7.9: Dimerisierung von Glycin zu Diketopiperazin.

Die in der Fachliteratur (siehe Kapitel 4.3) berichteten Produkte Methylamin, Diketo-piperazin, Glykolsäure und Ameisensäure konnten damit bestätigt werden. Das Dipeptid konnte hingegen nicht nachgewiesen werden.

Druckeinfluss

Der Druckeinfluss auf den hydrothermalen Aminosäureabbau bei unterkritischer Temperatur ist als vernachlässigbar einzustufen. Zunehmender Druck verringerte leicht den Aminosäureumsatz, die Änderungen lagen aber im Bereich der Messwertschwankungen. Die Selektivitäten bezüglich der Reaktionsprodukte blieben sowohl bei Alanin als auch Glycin im Allgemeinen unverändert.

Einfluss der Eduktkonzentration

Eine Verdoppelung der Eduktkonzentration von 1 auf 2 % (g g^{-1}) erhöht für Alanin bei unterkritischer Temperatur den Umsatz (siehe Abb. 7.10). Bei 350 °C steigt der Umsatz auf das 1,2-Fache.

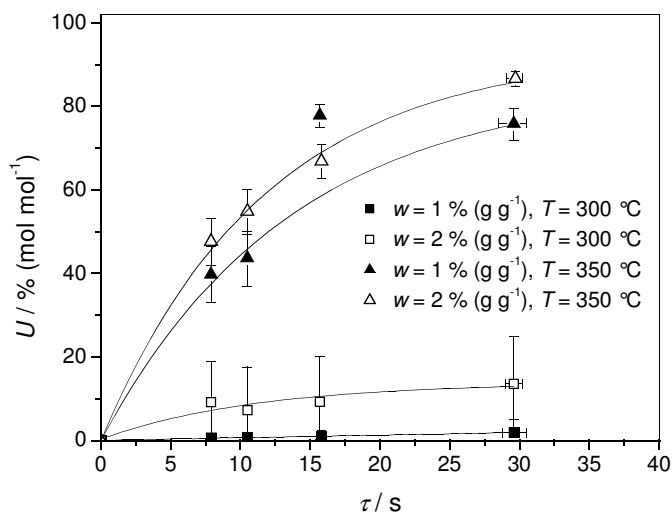


Abb. 7.10: Alaninumsatz bei 24 MPa in Abhängigkeit von Verweilzeit, Temperatur und Feedkonzentration. Bei 350 °C, 15 s und $w_{\text{Ala},0} = 1\% (g g^{-1})$ liegt ein Ausreißer vor. Linien: Trend der Messwerte.

Wie Abb. 7.11 zu entnehmen, steigt die Ausbeute an Ethylamin bei 350 °C um max. 10 % (mol mol^{-1}) an. Die Ausbeute an Milchsäure (siehe Anhang E) wird bei gleicher

Temperatur um max. 10 % (mol mol^{-1}) gesenkt. Bei 300 °C waren die Produktausbeuten zu niedrig, um einen Konzentrationseinfluss festzustellen.

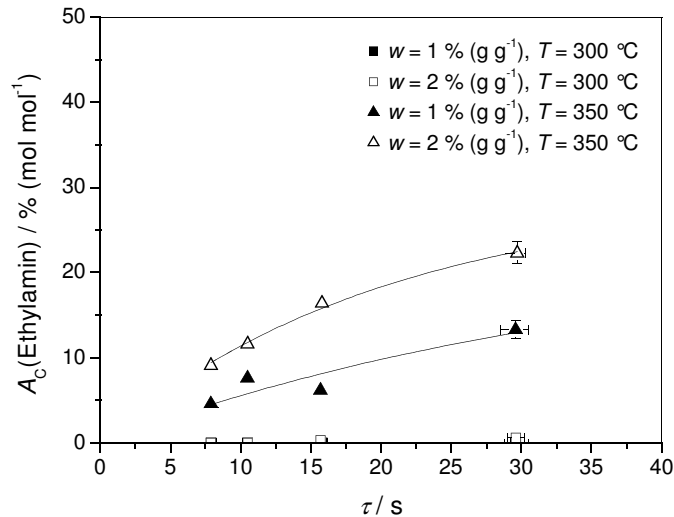


Abb. 7.11: Konzentrationseinfluss auf die Ausbeuten an Ethylamin mit $w_{\text{Ala},0} = 1 \%$ (g g^{-1}) und 2% (g g^{-1}) bei 24 MPa in Abhängigkeit von Verweilzeit und Temperatur. Linien: Trend der Messwerte.

Reaktionskinetik

Mit einem einfachen Potenzansatz Gl. (7.2) konnte ein Modell der Abbaukinetik gefunden werden, welches die experimentellen Daten gut wiedergibt (vgl. Anhang F). Prinzipiell kann auch die Bildung der Reaktionsprodukte basierend auf den entwickelten Reaktionsnetzwerken Abb. 7.4 und 7.8 kinetisch modelliert werden, der Schwerpunkt dieser Arbeit lag hierfür jedoch auf den Oxidationsversuchen mit Glucose. Ein Vergleich der berechneten Aktivierungsenergien mit Literaturwerten zeigt geringe Abweichungen, wie in Tabelle 7.1 verdeutlicht wird. Zwar liegen diesen Kinetikansätze unterschiedlicher Ordnung zugrunde, die eigentlich nicht verglichen werden können; jedoch sollte die Aktivierungsenergie als Ausdruck der Temperaturabhängigkeit des Reaktionsgeschehens unabhängig hiervon in ähnlicher Größenordnung liegen.

$$\frac{c_{\text{AS},0} - c_{\text{AS}}}{\tau} = k c_{\text{AS}}^n \quad (7.2)$$

7.1 Hydrothermale Zersetzung von Alanin und Glycin

Tabelle 7.1: Vergleich der eigenen kinetischen Daten des hydrothermalen Abbaus von Alanin und Glycin bei 300 - 400 °C, 34 MPa und 2.5 - 35 s mit Werten von *Sato et al.* [Sat-2004a] bei 200 - 340 °C, 20 MPa (Alanin) bzw. 30 MPa (Glycin) und 20 - 180 s als Kinetikansatz erster Ordnung.

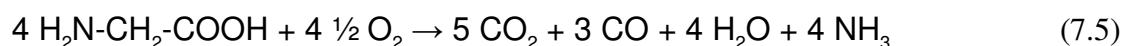
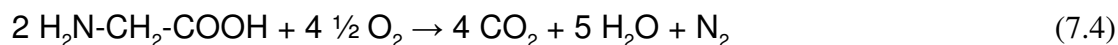
		Ordnung n	präexponentieller Faktor k_0	Aktivierungs- energie E_A
Alanin	diese Arbeit	0,47	$3,6 \cdot 10^{11} \text{ mol}^{0,53} \text{ L}^{-0,53} \text{ s}^{-1}$	160 kJ mol ⁻¹
	<i>Sato et al.</i>	1	$2,7 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$	154 kJ mol ⁻¹
Glycin	diese Arbeit	0,78	$1,4 \cdot 10^{12} \text{ mol}^{0,22} \text{ L}^{-0,22} \text{ s}^{-1}$	156 kJ mol ⁻¹
	<i>Sato et al.</i>	1	$3,5 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$	166 kJ mol ⁻¹

7.2 Oxidativer Abbau von Alanin und Glycin

Bei Versuchen zur Oxidation von Alanin wurde Sauerstoff stöchiometrisch zu einer Totaloxidation nach Gl. (7.3) zugeführt:



Bei der Oxidation von Glycin in unter- und überkritischem Wasser wurde zur Untersuchung des Einflusses der Sauerstoffkonzentration nur die Hälfte der für eine Totaloxidation benötigten Sauerstoffmenge zugeführt. Nach Kapitel 3.2 wird Ammoniak nur langsam zu Stickstoff oxidiert. Statt der Totaloxidation Gl. (7.4) könnte eine Reaktion gemäß Gl. (7.5) erfolgt sein:



Es wurden folgende Variationen in der **Differentialkreislaufreaktoranlage** durchgeführt:

- ▶ Temperaturvariation 300 - 450 °C in 50 °C Schritten
- ▶ Verweilzeitvariation 2,5 - 40 s in Abhängigkeit von den durch Druck und Temperatur gegebenen Dichten
- ▶ Druckvariation 24 und 34 MPa, bei überkritischen Temperaturen nur 34 MPa
- ▶ Variation des Massenanteils Alanin $w_{\text{Ala},0} = 0,40$ und $0,80 \text{ \% (g g}^{-1}\text{)}$,
Glycin nur $w_{\text{Gly},0} = 0,40 \text{ \% (g g}^{-1}\text{)}$
- ▶ für Alanin Sauerstoffzugabe stöchiometrisch zu einer Totaloxidation $w_{\text{O}_2,0} = 0,53 - 1,1 \text{ \% (g g}^{-1}\text{)}$ in Abhängigkeit vom Massenanteil der Aminosäure $w_{\text{AS},0}$,
- ▶ für Glycin Sauerstoffzugabe $w_{\text{O}_2,0} = 0,19 \text{ \% (g g}^{-1}\text{)}$.

Im unterkritischen Bereich und einem Druck von 34 MPa konnte mit einer Feedkonzentration von $0,8 \text{ \% (g g}^{-1}\text{)}$ Alanin keine Messungen durchgeführt werden, da die Anlage in diesem Bereich instabiles Verhalten zeigte. Daher wurden $0,8 \text{ \% (g g}^{-1}\text{)}$ Alaninfeed bei 24 MPa vermessen.

Oxidation von Alanin

Der in Abb. 7.12 dargestellte Umsatz der Alanin-Oxidation in heißem Hochdruckwasser hat bei 300 °C einen bemerkenswerten Verlauf. Es hat den Anschein, dass die oxidative Abbaureaktion zeitverzögert beginnt und zu Anfang hauptsächlich hydrothermalen Abbau erfolgt. Durch die entstehenden Produkte werden vermutlich dann die Oxidationsreaktionen autokatalytisch beschleunigt, was zu einem starken, S-förmigen Anstieg des Umsatzes führt. Im Vergleich zu den hydrothermalen Untersuchungen ist bei den Oxidationsversuchen der Umsatz bei gleicher Temperatur drastisch erhöht. Schon bei 350 °C wird bei der kürzesten Verweilzeit von 8 s Alanin vollständig umgesetzt.

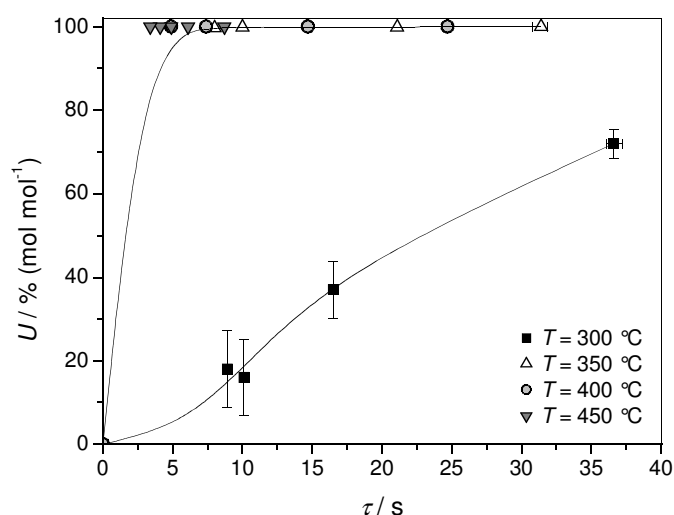


Abb. 7.12: Alaninumsatz bei 34 MPa, $w_{\text{Ala},0} = 0,4\text{ \% (g g}^{-1}\text{)}$ und $w_{\text{O}_2,0} = 0,5\text{ \% (g g}^{-1}\text{)}$ in Abhängigkeit von Verweilzeit und Temperatur. Die Fehlerkreuze zeigen die maximalen Messwertschwankungen von Verweilzeit und Umsatz. Sehr kleine Abweichungen in Symbolgröße sind nicht dargestellt. Linien: Trend der Messwerte.

Die Anzahl der Reaktionsprodukte lässt auf ein komplexes Reaktionsnetzwerk schließen. So wird neben den Produkten des hydrothermalen Abbaus (Ethylamin, CO_2 , Milchsäure, NH_3 , Acetaldehyd, Propionsäure, Essigsäure und Ameisensäure) noch zusätzlich Acetamid, CO und Methanol gefunden. Daneben werden noch geringe Mengen an weiteren, unidentifizierten Produkten gebildet. Essigsäure ist als refraktäres Zwischenprodukt von Reaktionen unter SCWO-Bedingungen bekannt [Sch-1999] und entsteht bei den Oxidationsversuchen in deutlich höheren Mengen als bei den hydrothermalen Versuchen. Milchsäure und Ethylamin,

die Hauptprodukte der hydrothermalen Zersetzung, erreichen hingegen nur sehr geringe Ausbeuten.

Organische Abbauprodukte, insbesondere Essigsäure und Acetaldehyd, bilden sich bevorzugt bei unterkritischen Temperaturen von 300 bis 350 °C (Abb. 7.13 und 7.14). Bei überkritischen Temperaturen verschiebt sich das Produktspektrum hin zu CO_2 und CO (Abb. 7.15 und 7.16). Obwohl Sauerstoff stöchiometrisch zur Totaloxidation zugeführt war, wurden bei überkritischen Temperaturen CO-Ausbeuten von bis zu 23 % (mol mol^{-1}) erreicht. Der nicht umgesetzte Sauerstoff fand sich im Abgas. CO_2 -Ausbeuten sind stark fehlerbehaftet. Reaktorproben hatten bei unterkritischen Temperaturen einen schwach sauren pH von 4,5 - 7 und bei überkritischen Temperaturen neutralen pH 6,5 - 7,5, so dass in der Probe zum Zeitpunkt der Probenahme gelöstes CO_2 möglicherweise mit der Zeit ausgetrieben und nicht erfasst wurde (vgl. in Anhang B Berechnungen zum Gleichgewicht $\text{CO}_2(\text{aq})$ und HCO_3^-).

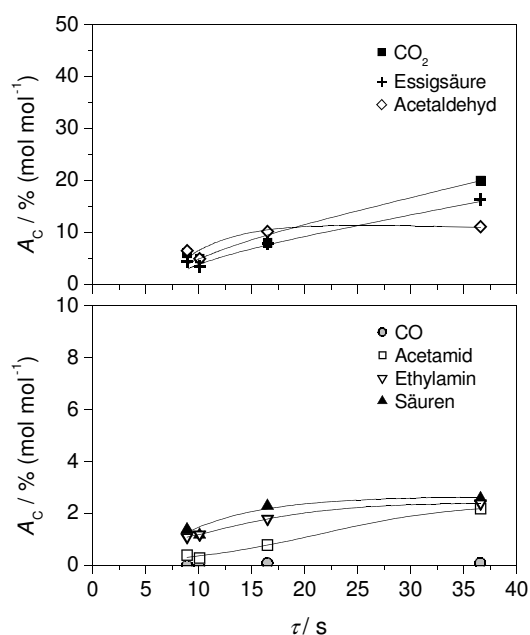


Abb. 7.13: Auf Kohlenstoff bezogene Ausbeuten A_C der oxidativen Abbauprodukte von Alanin bei 300 °C, 34 MPa, $w_{\text{Ala},0} = 0,4 \text{ \% (g g}^{-1}\text{)}$ und $w_{\text{O}_2,0} = 0,5 \text{ \% (g g}^{-1}\text{)}$ in Abhängigkeit von der Verweilzeit. Milch-, Propion- und Ameisensäure sind aufgrund ihrer geringen Einzelausbeuten unter der Bezeichnung Säuren zusammengefasst. Linien: Trend der Messwerte.

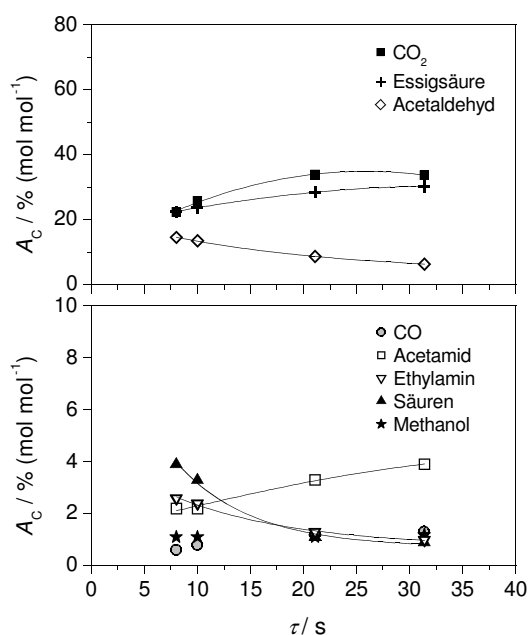


Abb. 7.14: Auf Kohlenstoff bezogene Ausbeuten A_C der oxidativen Abbauprodukte von Alanin bei 350 °C, 34 MPa, $w_{\text{Ala},0} = 0,4 \text{ \% (g g}^{-1}\text{)}$ und $w_{\text{O}_2,0} = 0,5 \text{ \% (g g}^{-1}\text{)}$ in Abhängigkeit von der Verweilzeit. Linien: Trend der Messwerte.

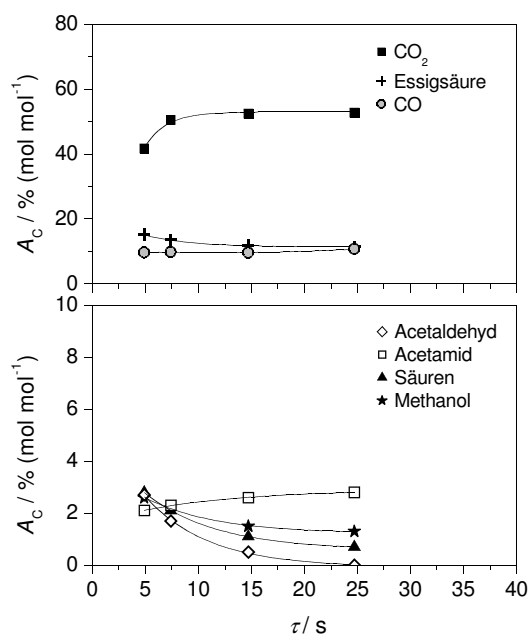


Abb. 7.15: Auf Kohlenstoff bezogene Ausbeuten A_C der oxidativen Abbauprodukte von Alanin bei 400 °C , 34 MPa , $w_{\text{Ala},0} = 0,4\text{ \% (g g}^{-1}\text{)}$ und $w_{\text{O}_2,0} = 0,5\text{ \% (g g}^{-1}\text{)}$ in Abhängigkeit von der Verweilzeit. Linien: Trend der Messwerte.

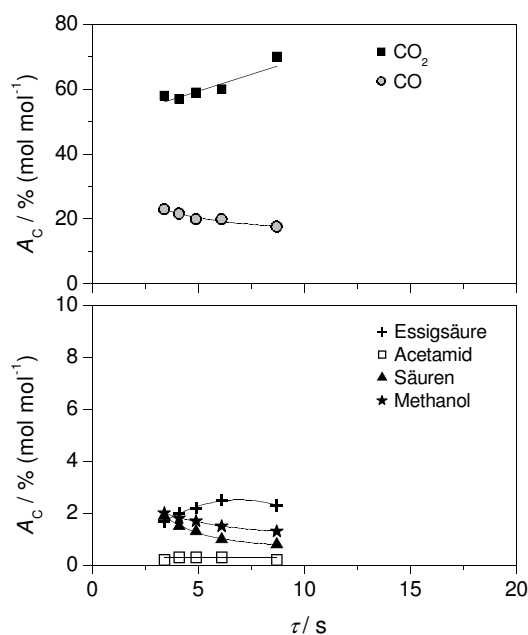


Abb. 7.16: Auf Kohlenstoff bezogene Ausbeuten A_C der oxidativen Abbauprodukte von Alanin bei 450 °C , 34 MPa , $w_{\text{Ala},0} = 0,4\text{ \% (g g}^{-1}\text{)}$ und $w_{\text{O}_2,0} = 0,5\text{ \% (g g}^{-1}\text{)}$ in Abhängigkeit von der Verweilzeit. Linien: Trend der Messwerte.

Der Großteil der gebildeten organischen Produkte besteht aus C_2 -Körpern. C_3 -Körper wie Milchsäure werden hingegen nur in Spuren gefunden. Die Bildung der C_2 -Körper erfolgt vermutlich hauptsächlich über oxidative Desaminierung von Alanin zur Brenztraubensäure, welche unter Reaktionsbedingungen sofort weiterreagiert (nach [Mer-2004] erfolgt ab 165 °C Zersetzung) und deswegen nicht als Produkt gefunden werden kann. Unterstützt wird diese Hypothese durch drei Hinweise. Erstens reagiert Alanin direkt mit Sauerstoff, erkennbar an der deutlichen Umsatzerhöhung in Sauerstoffanwesenheit. Zu den hydrothermalen Abbaureaktionen muss ein neuer, oxidativer Reaktionsweg hinzutreten. Prinzipiell wäre für den Fall einer Rückreaktion von Ethylamin oder Milchsäure zu Alanin auch ein erhöhter Abbau des Alanins aufgrund schneller Abreaktion der primären Produkte Ethylamin und Milchsäure denkbar. Gegen solche Rückreaktionen zu Alanin spricht aber, dass bei den hydrothermalen Versuchen keine Gleichgewichtseinstellung, sondern vollständige Abreaktion von Alanin zu stabilem Ethylamin und moderat weiterreagierender Milchsäure beobachtet wurde. Zweitens wäre nach Kapitel 4.4 für eine Oxidation der Milchsäure auch deutliche CO-Bildung zu

erwarten, was bei 300 und 350 °C nicht der Fall ist. Der Reaktionsweg über Milchsäure kann somit zumindest bei unterkritischer Temperatur nicht die Hauptrolle spielen. Und drittens könnte eine Weiterreaktion der Brenztraubensäure unter CO₂-Abspaltung zu Acetaldehyd (siehe Abb. 7.17) die für eine Herkunft aus der hydrothermalen Zersetzung zu hohen Ausbeuten an Acetaldehyd bei 300 und 350 °C erklären.

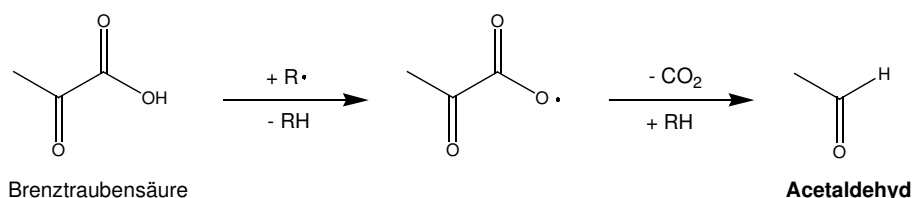


Abb. 7.17: Möglicher radikalischer Mechanismus der Decarboxylierung von Brenztraubensäure zu Acetaldehyd in Anlehnung an [Bey-1991].

Brenztraubensäure vermag auch unter Abspaltung von CO zu Essigsäure reagieren [Bey-1991], wobei dies bei unterkritischen Bedingungen ausgeschlossen werden kann, weil hier praktisch kein CO gefunden wird und eine Weiteroxidation des CO zu CO₂ nach Kapitel 4.4 langsam verlaufen sollte. In unterkritischem Wasser kann die Bildung von Essigsäure stattdessen über Oxidation von Acetaldehyd verlaufen²⁶. Essigsäure wiederum reagiert nach Kapitel 4.4 zu hauptsächlich CO und CO₂ und wenig CH₄. Zudem kann sie mit freigesetztem Ammoniak zu Acetamid weiterreagieren, welches nach *Mittelstädt* in heißem Hochdruckwasser refraktär ist und langsam über die Rückreaktion wieder in Essigsäure und Ammoniak zerfällt [Mit-1998]. Eine Reaktion der Essigsäure zu Methanol ist prinzipiell über den Umweg von Methan (vgl. Kapitel 4.4) möglich. Obwohl Essigsäure in heißem Hochdruckwasser nur vergleichsweise langsam von Sauerstoff oxidiert wird, ergeben sich bei überkritischen Temperaturen hohe Ausbeuten an CO₂ und CO. Vermutlich reagiert hier gebildeter Acetaldehyd auch direkt mit Sauerstoff zu CO, CO₂ und H₂O. Ethylamin wird in geringeren Ausbeuten als beim hydrothermalen Abbau gebildet. Dies ist sowohl über eine schnellere Abreaktion des Alanins zu Brenztraubensäure begründbar, als auch über einen oxidativen Abbau des Ethylamins. Dass Ethylamin oxidativ zersetzt wird, verdeutlichen ab 350 °C mit zunehmender Verweilzeit sinkende Ausbeuten an Ethylamin. In heißem Hochdruckwasser ist

²⁶ Daneben ist auch die direkte Oxidation von Milchsäure (vgl. Kapitel 6.3) zu Essigsäure und Ameisensäure denkbar, spielt aber aufgrund der gemessenen geringen Ameisensäurekonzentration nur eine untergeordnete Rolle.

Ethylamin weitgehend stabil, mit Sauerstoff lässt sich analog zu Untersuchungen an Methylamin [Ben-2005] die Bildung von NH_3 , N_2O , N_2 , CO_2 , CO und Ethanol vermuten. Ethanol reagiert wiederum mit Sauerstoff nach *Rice und Croiset* schnell zu Acetaldehyd, Formaldehyd, Methanol, CO und CO_2 [Ric-2001].

Ein auf Basis der Experimente postuliertes Reaktionsnetzwerk ist in Abb. 7.18 veranschaulicht.

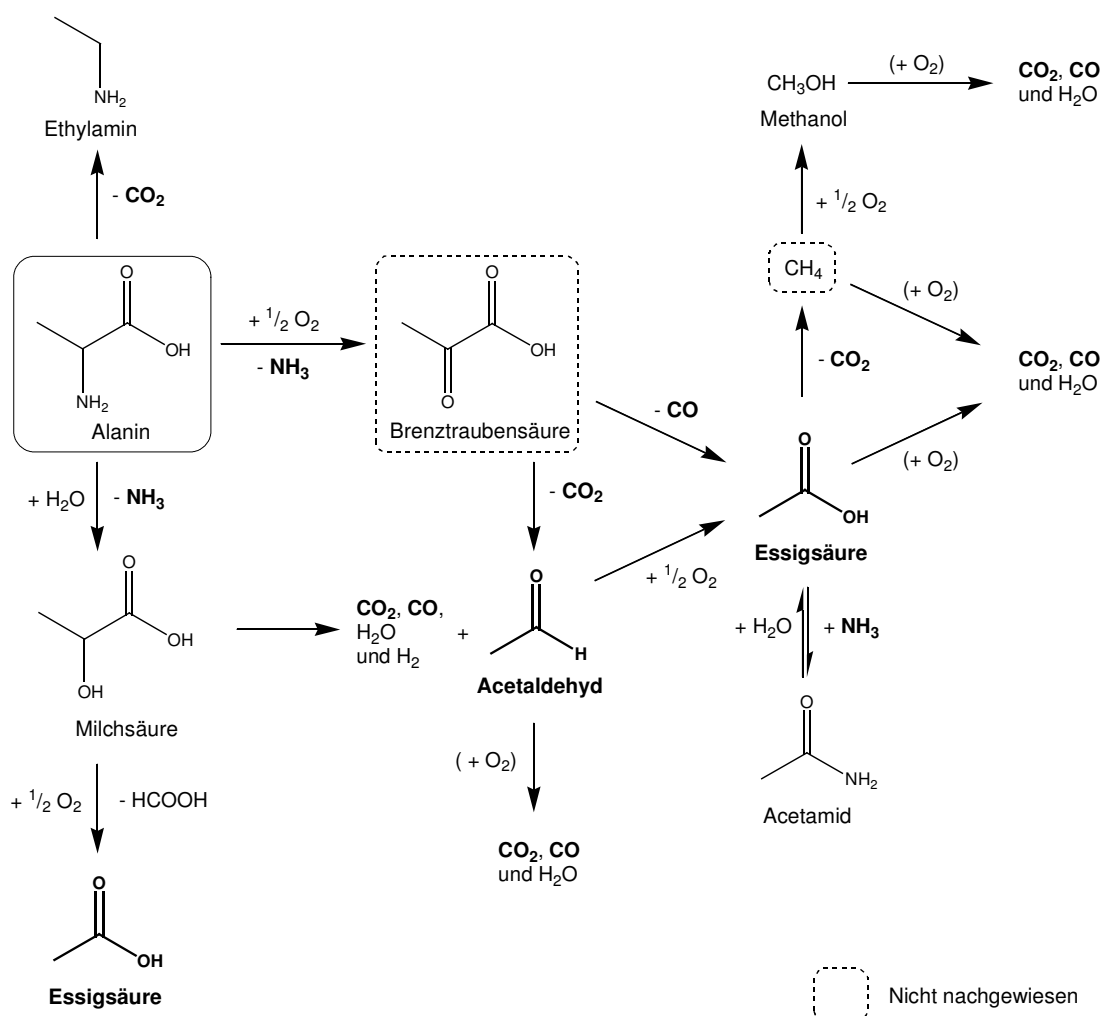


Abb. 7.18: Reaktionsnetzwerk der oxidativen Abbauprodukte von Alanin in unter- und überkritischem Wasser. Hauptprodukte sind fett markiert. Die Abbauprodukte der Oxidation von Ethylamin sind unbekannt. Ethylamin wird in Analogie zu Methylamin (s. u.) vermutlich zu hauptsächlich CO_2 und NH_3 abgebaut.

Zusammenfassend wird ein Reaktionsverlauf des oxidativen Abbaus von Alanin hauptsächlich über die oxidative Desaminierung zu Brenztraubensäure, nachfolgende Decarboxy-

lierung zu Acetaldehyd und dessen Oxidation (direkt oder via Essigsäure) zu CO, CO₂ und H₂O postuliert. Die Kohlenstoffwiederfindung ist mäßig, die Sauerstoffwiederfindung akzeptabel: bei unterkritischen Temperaturen werden 70 - 102 % Kohlenstoff und 80 - 103 % Sauerstoff, bei überkritischen Temperaturen 77 - 92 % Kohlenstoff und 71 - 82 % Sauerstoff im Reaktorausstrag wiedergefunden. Bei der Sauerstoffbilanz ist zu bedenken, dass bei einer Gesamtreaktion nach Gleichung (7.3) aufgrund des gebildeten, nicht detektierbaren Wassers auch nur maximal 63 % des Sauerstoffs im Reaktorausstrag wiedergefunden werden können. Die Stickstoffbilanzen schließen bei 300 °C mit 89 - 125 %. Als stickstoffhaltige Komponente entsteht hauptsächlich Ammoniak, der als NH₄⁺ in der Lösung verbleibt. Bei 350 - 450 °C deuten die Stickstoffbilanzen mit 41 - 83 % auf eine mögliche Bildung von nicht-detektiertem N₂ oder N₂O hin. Die geringe N-Wiederfindung könnte allerdings auch in der bereits erwähnten ungenauen NH₄⁺-Bestimmung begründet sein oder darin, dass zwischen Probenahme und Analyse Ammoniak ausgegast war (angesichts des leicht sauren pH-Wertes von Reaktorproben aber eher fraglich).

Oxidation von Glycin

Wie in Abb. 7.19 zu sehen, wird der Glycinumsatz ebenfalls durch Sauerstoffzusatz gegenüber den hydrothermalen Experimenten drastisch erhöht. Auch wird bei 300 °C analog zu der Alanin-Oxidation ein S-förmiger Anstieg des Umsatzes beobachtet, was auf eine autokatalytische Beschleunigung durch Abbauprodukte hindeutet. Als Hauptprodukte entstehen CO₂, CO, NH₃ und Methylamin, als Nebenprodukte Methanol und Formaldehyd und in geringen Mengen oder Spuren Ameisensäure, Diketopiperazin und Glykolsäure. Im flüssigen Reaktorausstrag wurden auch geringe Mengen weiterer Produkte gefunden, die aber nicht identifiziert werden konnten. Zu den Produkten des hydrothermalen Abbaus kamen somit CO und Methanol hinzu. Im Gegensatz zu den Oxidationsversuchen von Alanin lag der pH-Wert von Reaktorproben der Glycinoxidation bei 7 - 9,5.

Bei unterkritischen Bedingungen werden bevorzugt flüssige organische Verbindungen, insbesondere Methylamin, und CO₂ gebildet (Abb. 7.20). CO entsteht nur in Spuren. Bei höheren Temperaturen verschiebt sich das Produktspektrum hin zu CO₂ und CO (Abb. 7.21).

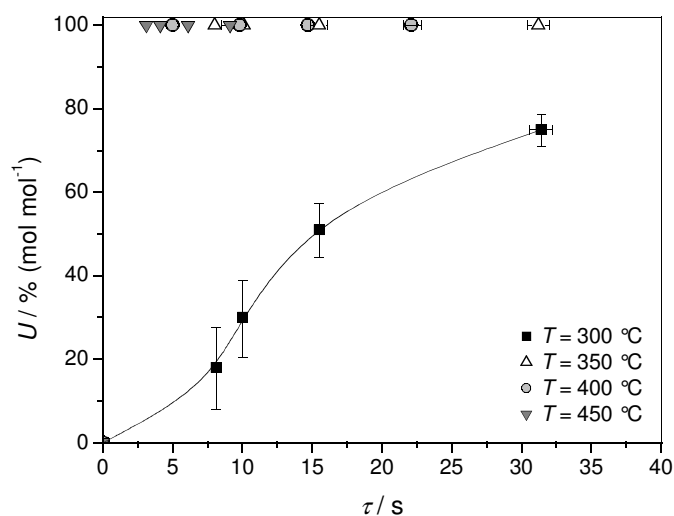


Abb. 7.19: Glycinumsatz bei 34 MPa, $w_{\text{Gly},0} = 0,4 \text{ \% (g g}^{-1}\text{)}$ und $w_{\text{O}_2} = 0,2 \text{ \% (g g}^{-1}\text{)}$ in Abhängigkeit von Verweilzeit und Temperatur. Linie: Trend der Messwerte.

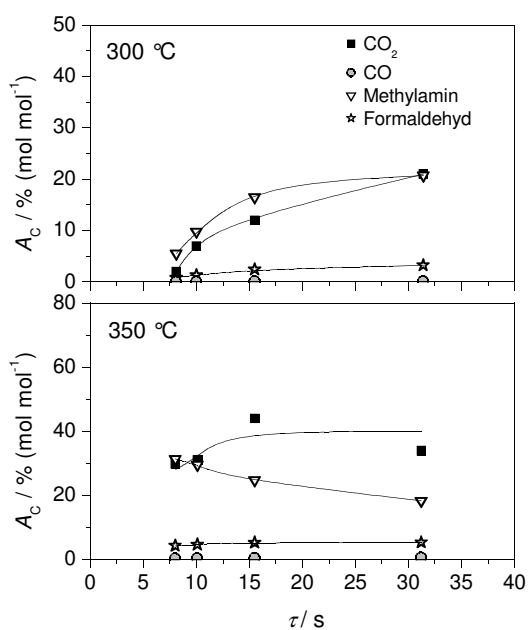


Abb. 7.20: Auf Kohlenstoff bezogene Ausbeuten A_C der oxidativen Abbauprodukte von Glycin bei 300 und 350 °C, 34 MPa, $w_{\text{Gly},0} = 0,4 \text{ \% (g g}^{-1}\text{)}$ und $w_{\text{O}_2,0} = 0,2 \text{ \% (g g}^{-1}\text{)}$ in Abhängigkeit von der Verweilzeit. Linien: Trend der Messwerte.

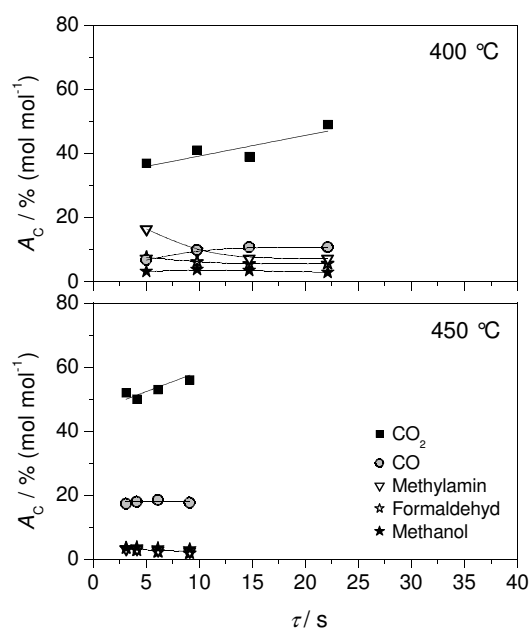


Abb. 7.21: Auf Kohlenstoff bezogene Ausbeuten A_C der oxidativen Abbauprodukte von Glycin bei 400 und 450 °C, 34 MPa, $w_{\text{Gly},0} = 0,4 \text{ \% (g g}^{-1}\text{)}$ und $w_{\text{O}_2,0} = 0,2 \text{ \% (g g}^{-1}\text{)}$ in Abhängigkeit von der Verweilzeit. Linien: Trend der Messwerte.

Durch den halbstöchiometrischen Sauerstoffzusatz sollten sowohl die direkte Oxidation, als auch der hydrothermale Reaktionsweg einen bedeutenden Anteil an der Gesamtreaktion haben. Erstaunlicherweise zeigt der Vergleich zu Alanin, bei dem die Sauerstoffkonzentration stöchiometrisch zur Totaloxidation zugeführt wurde, sehr ähnliche Umsatzverläufe und Produktspektren. Anscheinend hatte auch dort der hydrothermale Abbau einen relevanten Anteil an der Gesamtreaktion. Da Methyamin über Decarboxylierung gebildet wird, sollte immer mindestens soviel CO_2 wie Amin entstehen. Bei $300\text{ }^\circ\text{C}$ ist das aufgrund der ungenauen Fällungsbestimmung von CO_2 nicht immer der Fall. Die C-Wiederfindung von 60 - 92 % bei unterkritischen Temperaturen und 66 - 81 % bei überkritischen Temperaturen ist viel zu niedrig. O-Bilanzen schließen mit 64 - 97 % ($T < T_c$) und 58 - 72 % ($T > T_c$) ähnlich schlecht. Den HPLC-Chromatogrammen war keine signifikante Nebenproduktbildung, welche die schlecht schließenden C- und O-Bilanzen hätte erklären können, zu entnehmen. Bei unterkritischen Temperaturen schloss die Summe der analysierten Gasvolumenprozentanteile an O_2 , CO und CO_2 mit ca. 95 % (L L^{-1}) gut. Bei überkritischen Temperaturen wurden allerdings bis zu 28 % (L L^{-1}) unbekanntes Gas gebildet. Hierbei könnte es sich in Anlehnung an in der Literatur geschilderte Vergasungs- und SCWO-Versuche um Wasserstoff, Methan und aus den Aminogruppen gebildeten Stickstoff oder Ammoniak gehandelt haben (vergl. Kapitel 3.2 und Kapitel 4.3). Die Bildung von Wasser, welches als Produkt nicht quantitativ erfassbar ist, kann vor allem bei hohen Temperaturen zumindest teilweise eine Erklärung für die Defizite der O-Bilanz sein. Eine vollständige Abreaktion des Glycins nach Gl. (7.5) lässt überhaupt nur eine Sauerstoffwiederfindung von maximal 76 % erwarten. Die N-Wiederfindung hingegen ist bei unterkritischen Temperaturen gut (81 - 98 %) und bei überkritischen Temperaturen meist akzeptabel (69 - 95 %).

In Sauerstoffgegenwart reagiert Glycin schneller ab. Wie zuvor beim oxidativen Abbau von Alanin eröffnet sich vermutlich ein neuer Reaktionsweg, in welchem Glycin direkt mit Sauerstoff reagiert. Eine Schlüsselrolle könnte der über oxidative Desaminierung gebildeten Glyoxalsäure, dem C_2 -Homologen der Brenztraubensäure, zukommen. Diese könnte analog der Brenztraubensäure CO_2 abspalten und zu Formaldehyd reagieren. Derart sind auch die im Vergleich zum hydrothermalen Reaktionsverlauf über Glykolsäure zu hohen Formaldehydausbeuten verständlich. Formaldehyd reagiert nach Kapitel 4.4 schnell weiter zu CO_2 , CO und Wasser. Glyoxalsäure kann prinzipiell auch zu Ameisensäure decarbonylieren [Bey-1991], bei

unterkritischer Temperatur wird aber praktisch kein CO gefunden. Da ab 300 °C schon Bildung von Ameisensäure mit einer Ausbeute A_C von ca. 1 % (mol mol^{-1}) beobachtet wird (siehe Anhang E), stammt diese wohl eher aus der in Kapitel 4.4 geschilderten Disproportionierung von Formaldehyd zu Ameisensäure und Methanol oder der direkten Oxidation von Formaldehyd zu Ameisensäure (siehe Kapitel 6.3). Ameisensäure zerfällt zu CO_2 und H_2 oder CO und H_2O . Nach Kapitel 6.3 ist zudem Oxidation zu CO_2 und H_2O zu erwarten. Methanol reagiert bei überkritischer Temperatur mit Sauerstoff zu CO , CO_2 , Formaldehyd und Ameisensäure. Denkbar ist auch eine Oxidation der Glyoxalsäure zur Oxalsäure, welche rasch zu einem Gemisch aus CO , CO_2 und Wasser reagiert [Bey-1991]. Gebildetes CO oxidiert nach Kapitel 4.4 langsam zu CO_2 .

Die vermutlichen Reaktionswege zu den gefundenen Produkten sind in Abb. 7.22 aufgezeigt.

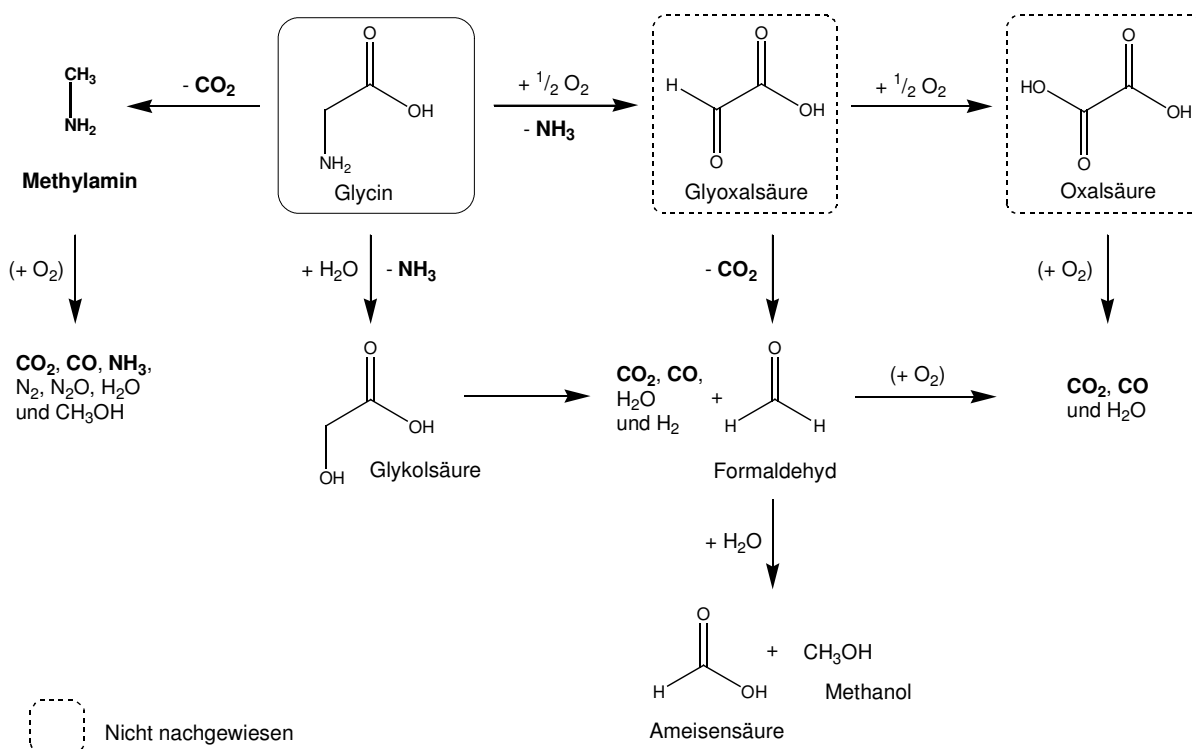


Abb. 7.22: Reaktionsnetzwerk der oxidativen Abbauprodukte von Glycin in unter- und überkritischem Wasser. Hauptprodukte sind fett markiert.

Die postulierten Zwischenprodukte Glyoxalsäure und Oxalsäure konnten nicht nachgewiesen werden. Beide sind thermisch instabil und zerfallen schon weit unterhalb der niedrigsten Reaktionstemperatur 300 °C [Mer-2004].

Methylamin, das Hauptprodukt des hydrothermalen Abbaus wird trotz seines refraktären Charakters in heißem Hochdruckwasser nach *Benjamin et al.* mit Sauerstoff schnell abgebaut [Ben-2005]. Dieser Abbau wird ab 350 °C auch in den eigenen Messungen beobachtet. War allerdings in den Messungen von *Benjamin et al.* bei 390 und 410 °C, 25 MPa und 20 s CO das dominierende Hauptprodukt neben CO₂ und Methanol, so wurde in den eigenen Messungen bei unterkritischer Temperatur praktisch kein und bei 400 °C nur vergleichsweise wenig CO gebildet. Da auch keine signifikante Methanolbildung festgestellt wurde, ist Methylamin in den eigenen Experimenten überwiegend zu CO₂ (und NH₃) abgereagert. Dies ist umso erstaunlicher, als nur unterstöchiometrisch Sauerstoff zugegeben wurde, bei *Benjamin et al.* aber sogar 140 % Überschuss (also das 2,4-fache des stöchiometrischen Sauerstoffbedarfs) eingesetzt wurde.

Zusammengefasst scheint der oxidative Abbau von Glycin über zwei Hauptwege abzulaufen: zum einen über die oxidative Desaminierung zu Glyoxalsäure mit nachfolgender Decarboxylierung zu Formaldehyd und dessen Oxidation zu CO, CO₂ und H₂O und zum anderen über die Decarboxylierung zu Methylamin mit nachfolgender Oxidation zu CO, CO₂, H₂O und NH₃.

Druckeinfluss

Der Druckeinfluss auf den oxidativen Aminosäureabbau ist ebenfalls als gering einzustufen. Druckerhöhung bei unterkritischen Temperaturen erniedrigte bei 300 °C leicht den Umsatz (bei 350 °C ist aufgrund des vollständigen Umsatzes kein Unterschied feststellbar), zeigte aber im Allgemeinen keinen Einfluss auf die Bildung von Reaktionsprodukten (siehe Anhang E).

Einfluss der Eduktkonzentration

Eine Verdoppelung der Eduktkonzentration an Alanin führt - vermutlich durch die ebenfalls verdoppelte Sauerstoffmenge - vor allem bei 300 °C zu beträchtlichen Steigerungen von Umsatz und Ausbeuten an Essigsäure und CO₂. Bei überkritischen Temperaturen wird CO zu CO₂ oxidiert und die CO₂-Ausbeute nimmt auf Kosten von der von CO zu. Das Zwischenprodukt Acetaldehyd wird bei 350 °C durch Erhöhung der Eduktmenge vermindert gebildet, bei 300 °C findet sich nur ein geringer Einfluss. Exemplarisch sind hier in Abb. 7.23 - 7.25 Verläufe von Umsatz und CO₂-Ausbeute gezeigt.

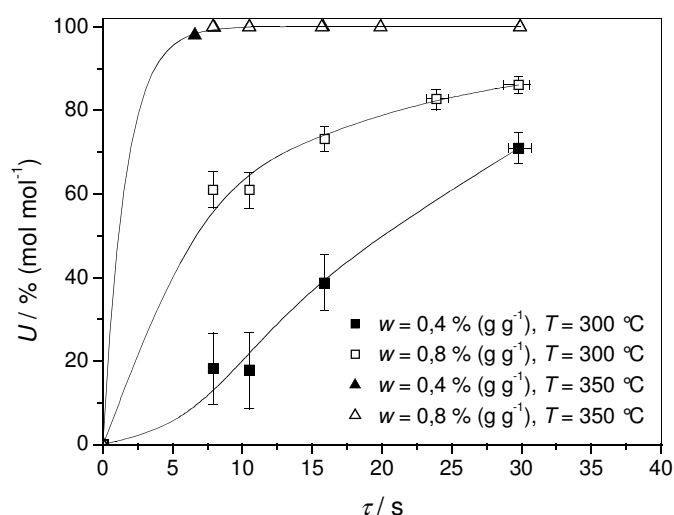


Abb. 7.23: Konzentrationseinfluss auf den Alaninumsatz in Sauerstoffanwesenheit bei 24 MPa in Abhängigkeit von Verweilzeit und Temperatur. Zugeführte Sauerstoffmenge stöchiometrisch zu einer Totaloxidation nach Gl. (7.3). Bei 350 °C liegen die Messpunkte für 0,4 % (g g⁻¹) und 11, 16 und 30 s genau unter denen für 0,8 % (g g⁻¹). Linien: Trend der Messwerte.

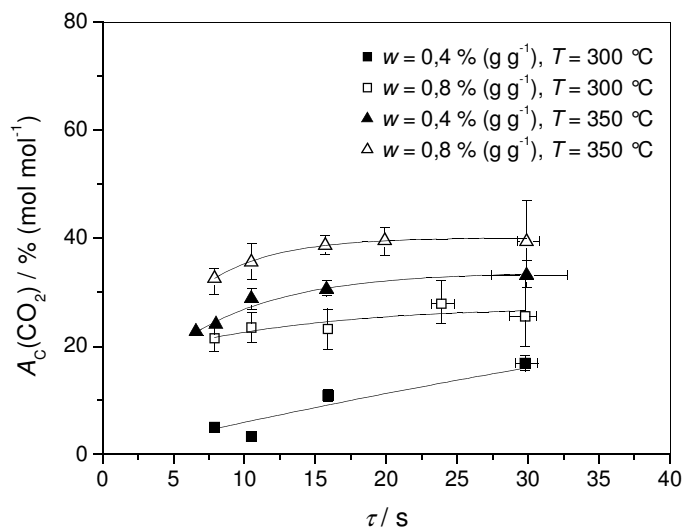


Abb. 7.24: Konzentrationseinfluss auf die CO_2 -Ausbeute des oxidativen Alaninabbaus in unterkritischem Wasser bei 24 MPa und $w_{\text{O}_2,0} = 0,5$ bzw. 1,1 % (g g^{-1}) in Abhängigkeit von der Temperatur und Verweilzeit. Linien: Trend der Messwerte.

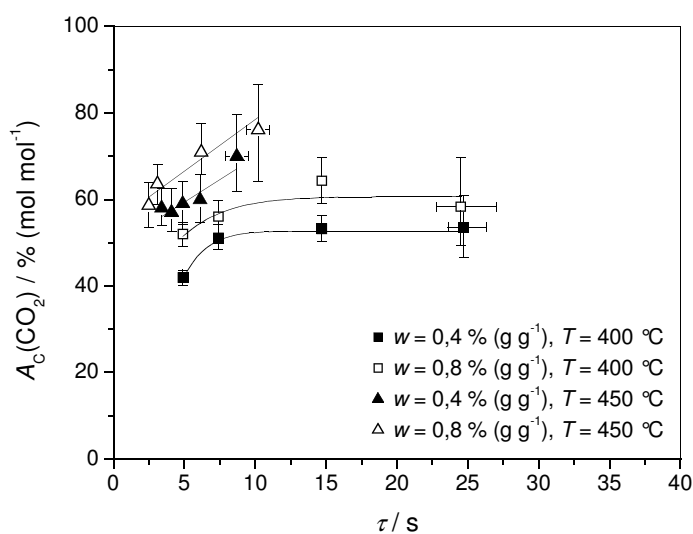


Abb. 7.25: Konzentrationseinfluss auf die CO_2 -Ausbeute des oxidativen Alaninabbaus in überkritischem Wasser bei 34 MPa und $w_{\text{O}_2,0} = 0,5$ bzw. 1,1 % (g g^{-1}) in Abhängigkeit von der Temperatur und Verweilzeit. Linien: Trend der Messwerte.

Reaktionskinetik

Die Oxidationsreaktionen verlaufen schnell und zeigen schon ab 350 °C im experimentell zugänglichen Zeitfenster (< 40 s) vollständigen Umsatz der eingesetzten Aminosäure. Daher konnte mit den gemessenen Daten die Reaktionskinetik des oxidativen Aminosäureabbaus in heißem Hochdruckwasser nicht zufrieden stellend bestimmt werden. Die Temperaturdifferenz von 50 °C zwischen den Versuchsreihen war gewählt worden, um einen Überblick über das Reaktionsgeschehen in nah- und überkritischem Wasser zu erhalten. Für eine aussagekräftige kinetische Auswertung hätten aber Verweilzeitvariationen bei Temperaturen unter 350 °C in Schritten von 20 °C durchgeführt werden müssen. Zudem ergab bei 300 °C ein formalkinetisches Modell nach Gl. (7.2) für beide Aminosäuren nur eine schlechte Wiedergabe der experimentellen Daten. Die gemessenen Umsatzverläufe von Alanin und Glycin deuten hier auf eine autokatalytische Reaktion hin. Diese lässt sich nicht mehr über einen einfachen Potenzansatz vom Typ Gl. (7.2) beschreiben.

8 Simulation eines Rohrbündelwärmetauschers zur Biomasseaufheizung

Eine im Rahmen einer Bachelorarbeit von *Klingler* angefertigte grundlegende Machbarkeitsstudie zur Totaloxidation von feuchter Biomasse ($> 50 \% \text{ (g g}^{-1})$ Wasser) in überkritischem Wasser identifizierte die energetisch optimierte Auslegung des Wärmetauschers zum Aufheizen des Reaktorfeeds (siehe Fließbild des SCWO-Verfahrens in Abb. 3.2) als essentiell für die technische Realisierung des Prozesses [Kli-2001]. Diese Einschätzung wird auch von anderen Forschungsgruppen geteilt [FZK-2004, Sch-1999]. Daher steht die Wärmetauscher- auslegung im Mittelpunkt dieses Kapitels.

Der Biomassefeed soll in dem Eco-Wärmetauscher mit heißem Reaktorausstrag schnell und effizient auf eine Temperatur nahe der geplanten Reaktortemperatur gebracht werden. Eigene kinetische Untersuchungen aus Kapitel 6.2 und solche der Literatur [Hol-1995a] legen für eine vollständige Verbrennung der zugeführten Biomasse zu CO_2 und H_2O eine Reaktionstemperatur von $550 - 600^\circ\text{C}$ nahe. Um Fouling durch Bildung von Braunprodukten entgegenzuwirken, sollte das Aufheizen der Biomasse vor allem im hierfür kritischen Temperaturbereich $300 - 420^\circ\text{C}$ möglichst schnell geschehen. Bei 420°C wurde in den hydrothermalen Experimenten keine Braunproduktbildung mehr beobachtet und bei niedrigeren Temperaturen als 300°C verläuft der hydrothermale Glucoseabbau ausreichend langsam, um signifikante Braunproduktbildung auszuschließen (siehe Kapitel 6.1). *Amin et al.* geben sogar an, bereits bei 22 MPa und 374°C keine Braunprodukte mehr beobachtet zu haben [Ami-1975]. Einen Anhaltspunkt für die zulässige Verweilzeit im kritischen Temperaturbereich ergibt folgende

Überlegung. In den hydrothermalen Experimenten bei 300 °C lag schon nach 30 s Verweilzeit ein Glucose-Umsatz von 75 % und ein Defizit in der Kohlenstoffbilanz von 35 % vor (siehe Kapitel 6.1). Damit Braunproduktbildung ausgeschlossen werden kann, muss die zulässige Verweilzeit des Feeds im Temperaturbereich 300 - 420 °C deutlich unter diesen 30 s liegen. Eine genauere Abschätzung der im Wärmetauscher zu erwartenden Braunproduktbildung erfolgt über die in Kapitel 6.4 ermittelten globalkinetischen Gleichungen zum Glucoseabbau und zur Bildung von Braunprodukten.

8.1 Wärmetauscher mit reibungsfreier Strömung

Für einen effizienten Wärmetausch bei einem Fluid unter hohem Druck bietet sich ein Rohrbündelwärmetauscher (siehe Abb. 8.1) an. Zur Simulation dieses Wärmetauschers für heißes Hochdruckwasser sind die Erhaltungsbilanzen für Masse, Impuls und Energie zu lösen. Diese lauten allgemein für ein kartesisches Koordinatensystem mit den Koordinatenachsen x_i ($i = 1, 2, 3$) unter Verwendung der Einsteinschen Summationskonvention:

Kontinuitätsgleichung: [Spu-1993]

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho u_i) = 0 \quad (8.1)$$

Impulsbilanz: [Spu-1993]

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho u_i) + \frac{\partial}{\partial x_j}(\rho u_i u_j) = \rho k_i + \frac{\partial}{\partial x_j} \tau_{ji} \quad (8.2)$$

Energiebilanz: [War-1997]

$$\frac{\partial(\rho h)}{\partial t} - \frac{\partial p}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho u_i h + j_{q,i}) - \tau_{ij} \frac{\partial u_i}{\partial x_j} - \frac{\partial}{\partial x_i}(p u_i) = q_r \quad (8.3)$$

mit ρ = Dichte des Fluids als $\rho(T, p)$ in kg m^{-3}

T = Temperatur in K

p = Druck in Pa

u = Strömungsgeschwindigkeit des Fluids in m s^{-1}

t = Zeit in s

x = Raumkoordinate in m

i, j = Indizes 1,2,3 entsprechend den drei Koordinatenachsen

k = Massenkräfte, z. B. Erdanziehung g in N kg^{-1}

τ = Oberflächenkräfte²⁷ bzw. Normal- und Schubspannungen in N m^{-2}

h = Enthalpie des Fluids als $h(T, p)$ in J kg^{-1}

j_q = Wärmestromdichte, z. B. durch Wärmeleitung in W m^{-2}

q_r = volumenspezifischer Wärmestrom in $\text{J m}^{-3} \text{s}^{-1}$

Da in der Literatur die Bilanzen (8.1) - (8.3) oft nur mit Vereinfachungen dargestellt werden und der Geltungsbereich meist unklar bleibt, werden im Anhang G die in der Simulation verwendeten Erhaltungsgleichungen ausgehend vom allgemeinen Fall hergeleitet. Dabei werden folgende vereinfachende Annahmen für den Rohrbündelwärmetauscher getroffen:

- stationäre, eindimensionale und reibungsfreie Strömung
- nach außen adiabates System
- Vernachlässigung von Diffusion und Wärmeleitung in Strömungsrichtung
- Wärmeübertragung über globalen mittleren Wämedurchgangskoeffizienten k
- Rohre des Rohrbündels sind infinitesimal dünnwandig, d. h. $d_a = d_i$
- gleiche durchströmte Querschnittsfläche in Innenrohren und Außenrohr-Raum, d. h.
 $A = A_i = A_a$
- reines Wasser als Fluid, andere Komponenten werden vernachlässigt
- Massenstrom in Innenrohren und Außenrohr-Raum gleich groß.

²⁷ Spannungstensor τ_{ij} : erster Index = Richtung des Normalenvektors der Bezugsfläche, zweiter Index = Richtung der Oberflächenkraft, z. B. τ_{12} = Schubspannung in Richtung y an der yz -Fläche des Bezugsvolumenelements.

Das zugrunde gelegte Koordinatensystem ist in Abb. 8.1 verdeutlicht. Der durch Umlenkleche überwiegend im Kreuzstrom geführte Außenfluidstrom wird angenähert als Gegenstrom entgegengesetzt zum Strom im Rohrbündel betrachtet und fließt in Richtung der x -Koordinate.

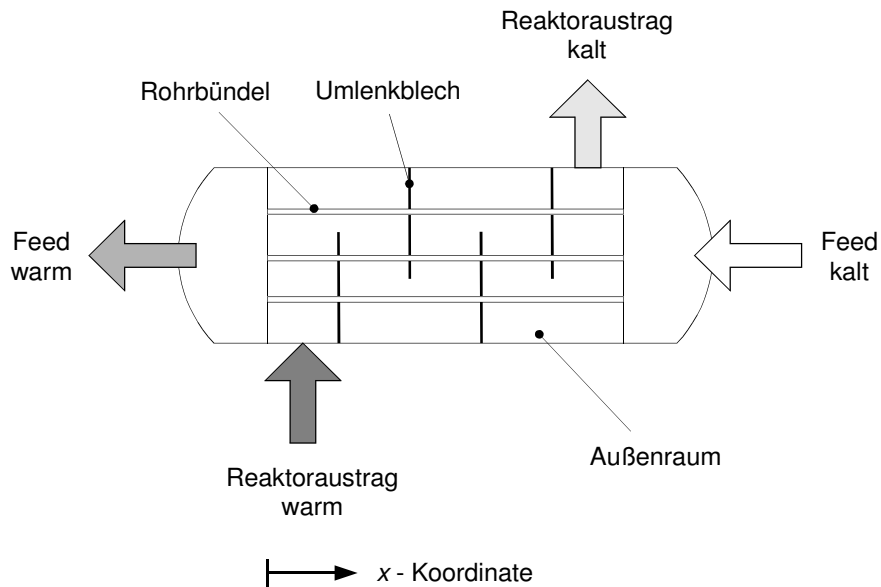


Abb. 8.1: Strömungsführung in einem Rohrbündelwärmetauscher. Die Strömungsberechnung erfolgt entlang der x -Koordinate.

Kontinuitätsgleichung:

$$u = \frac{\dot{m}}{\rho A} \quad (8.4)$$

Energiebilanz:

$$\frac{\dot{m} c_p}{A} \frac{\partial T}{\partial x} = \pm \frac{k A_w}{V} (T' - T) \quad (8.5)$$

mit A = durchströmte Querschnittsfläche in m^2

\dot{m} = Massenstrom des Fluids in kg s^{-1}

c_p = Wärmekapazität des Fluids als $c_p(T, p)$ in $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$

k = Wärmedurchgangskoeffizient in $\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$

A_w = Wandfläche, über die Wärme ausgetauscht wird in m^2

V = Fluidvolumen im Rohrbündel / im Außenraum in m^3

T' = Temperatur Heizmedium (für Innenrohr) / Kühlmedium (für Außenraum) in K

\pm = - für Innenrohr / + für Außenrohr

Nun werden die Erhaltungsgleichungen für Masse und Energie auf die Wärmetauschergeometrie adaptiert. Hierbei soll der Biomassefeed in den Rohren des Rohrbündels (Index i) fließen, um dem viskosen Feed eine definierte Strömungsführung mit möglichst geringem Richtungswechsel vorzugeben. Für den heißen Reaktorausstrag lassen die im Außenraum (Index a) angeordneten Umlenkbliche bezüglich Fouling (beim Feed besteht die Gefahr von Braunproduktbildung und Salzausfall) und innerer Reibung weniger Probleme durch Totwasserräume und häufiges Ändern der Strömungsrichtung erwarten. Die Wärmetauschergeometrie lässt sich für ein Volumenelement der Dicke dx wie folgt ausdrücken:

$$\frac{A_w}{V} = \frac{4 N_R d_i \pi dx}{N_R d_i^2 \pi dx} = \frac{4}{d_i} \quad (8.6)$$

$$A = N_R \frac{\pi d_i^2}{4} \quad (8.7)$$

Das zugrunde gelegte Gleichungssystem für einen Rohrbündelwärmetauscher lautet somit:

Massenbilanz:

$$u_a = \frac{\dot{m}}{\rho_a A} \quad (8.8)$$

$$u_i = \frac{\dot{m}}{\rho_i A} \quad (8.9)$$

Energiebilanz: (mit Gleichung (8.6) und (8.7) in (8.5))

$$\frac{\partial T_a}{\partial x} = \frac{k N_R \pi d_i}{\dot{m} c_p} (T_i - T_a) \quad (8.10)$$

$$\frac{\partial T_i}{\partial x} = \frac{k N_R \pi d_i}{\dot{m} c_p} (T_i - T_a) \quad (8.11)$$

mit i = Index für Innenrohr

a = Index für Außenraum

N_R = Anzahl Rohre im Rohrbündel

d_i = Innendurchmesser eines einzelnen Innenrohrs in m

Die rechte Seite der Gleichungen (8.10) und (8.11) erscheint auf den ersten Blick identisch. Es ist jedoch zu beachten, dass die Wärmekapazität temperaturabhängig ist und somit in Gleichung (8.10) $c_p = c_p(T_a)$ und in Gleichung (8.11) $c_p = c_p(T_i)$ einzusetzen ist.

Durch Lösung des Gleichungssystems (8.8) - (8.11) können die Verläufe $u(x)$ und $T(x)$ bestimmt werden. Temperaturabhängige Größen wie Dichte oder Wärmekapazität ändern sich entsprechend des Verlaufs $T(x)$ entlang der Strömung. Die Rohrgeometrie und Wärmedurchgangszahl werden als konstant entlang der Rohre angenommen. Die Verweilzeit des Feeds im Wärmetauscher $\tau_i(x)$ kann nach Gleichung (8.12) berechnet werden.

$$\tau_i(x) = \int_0^x \frac{1}{u_i(x)} dx \quad (8.12)$$

Weiterhin werden - unter Einbeziehung der jeweiligen in Kapitel 6.4 ermittelten Kinetik - der hydrothermale Glucoseabbau und als Maß für die Braunproduktbildung die Verluste in der

Kohlenstoffbilanz entlang der Rohre berechnet. Die in den folgenden Gleichungen (8.14) - (8.16) verwendete Koordinate x' wird ausgehend vom Feedeingang und in Strömungsrichtung des Feeds gezählt.

$$x' = l - x \quad (8.13)$$

$$u_i \frac{dc}{dx'} = -r_v \quad (8.14)$$

Mit dem Massenanteil w_{Gluc} statt der Konzentration c formuliert²⁸ folgt analog für Glucose:

$$\frac{dw_{\text{Gluc}}}{dx'} = - \frac{k_{0,1} \exp\left(\frac{-E_{A,1}}{RT}\right) w_{\text{Gluc}}}{u_i} \quad (8.15)$$

und für die Verluste der C-Bilanz:

$$\frac{dX_c}{dx'} = - \frac{k_{0,c} \exp\left(\frac{-E_{A,c}}{RT}\right) X_c^{n_c}}{u_i} \quad (8.16)$$

mit r_v = volumenspezifische Reaktionsgeschwindigkeit in $\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$

l = Länge des Rohrbündels in m

$k_{0,j}$ = präexponentieller Faktor der Reaktion j in s^{-1}

$E_{A,j}$ = Aktivierungsenergie der Reaktion j in J mol^{-1}

R = allgemeine Gaskonstante $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$

²⁸ Für einen kinetischen Ansatz erster Ordnung (und nur für diesen) ist es unerheblich, ob die Abreaktion an Glucose über die Konzentration oder den Massenanteil formuliert wird. Hier wurde die Formulierung über den Massenanteil gewählt, da dann die Berechnung ohne Berücksichtigung der Dichte erfolgen kann.

Als aufzuheizender Feedstrom wurde wie in der Machbarkeitsstudie von *Klingler* 10 t h^{-1} angenommen [Kli-2001]. Der heiße Reaktorausstrag beträgt in erster Näherung ebenfalls 10 t h^{-1} . Je größer der organische Anteil im Feed ist, um so höher ist die zur Totaloxidation zugeführte Sauerstoff- bzw. Luftmenge und damit auch die Abweichung von dieser Näherung. Die Zahl der Rohre N_R und die Länge des Rohrbündels l folgen aus dem gewählten Rohrinne Durchmesser d_i , der vorgegebenen Mindest-Strömungsgeschwindigkeit u_{\min} und der benötigten Wärmeaustauschfläche A_w nach Formel (8.17) und (8.18). Da die Dichte des Feeds bei niedriger Temperatur am Wärmetauschereintritt (mit 20°C angenommen) am höchsten und somit die Strömungsgeschwindigkeit hier am geringsten ist, wird als Referenz für u_{\min} der Wärmetauschereintritt gewählt. Somit ist für die Dichte in Gleichung (8.17) der Wert bei Eintrittstemperatur und -druck zu wählen.

$$N_R = \frac{\dot{m}}{\rho u_{\min} \pi \frac{d_i^2}{4}} \quad (8.17)$$

$$l = \frac{A_w}{N_R \pi d_i} \quad (8.18)$$

mit u_{\min} = Mindest-Strömungsgeschwindigkeit in m s^{-1}

Aufgrund der ausgeprägten Änderungen der Wärmekapazität des Wassers mit der Temperatur (siehe Abb. 8.2) müssen zur Bestimmung der benötigten Wärmeaustauschfläche die Erhaltungsgleichungen (8.8) - (8.11) numerisch gelöst werden. Praktisch wurde so vorgegangen, dass die Rohrlänge so lange variiert wurde, bis das hieraus berechnete Temperaturprofil des Feedstroms in einer Eintrittstemperatur von ca. 20°C endete (siehe Abb. 8.3).

Der Prozessdruck wurde in den vorgestellten Berechnungen auf 50 MPa angehoben, da bei 24 MPa ein peakförmiger Verlauf der Wärmekapazität c_p (siehe Abb. 8.2) zu einem geringen Wärmetausch bei Temperaturen nahe der kritischen Temperatur 374°C und damit zu der in

Abb. 8.4 verdeutlichen hohen Wärmetauscherlänge sowie langen Verweilzeiten führt. Als weiteren Vorteil bringt eine Erhöhung des Prozessdrucks eine gesteigerte Salzlöslichkeit und damit geringeren Salzausfall beim Übergang zu überkritischen Temperaturen (siehe Anhang G) mit sich. Der Wert 50 MPa wurde aus Gründen der Vergleichbarkeit gewählt. In der eingangs erwähnten Machbarkeitsstudie von *Klingler* wurden zwei Druck-Stufen betrachtet: 25 MPa und 50 MPa [Kli-2001]. Niedrigere Drücke von 35 - 40 MPa zeigen auch schon ein verbessertes temperaturabhängiges Verhalten der Wärmekapazität (siehe Tabelle 8.1).

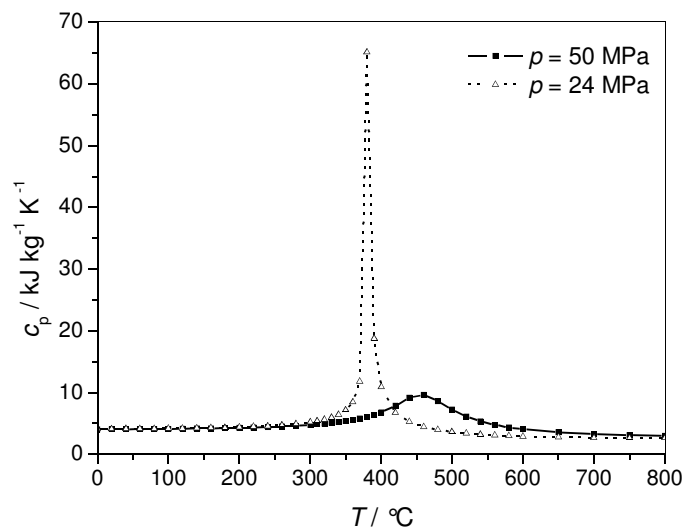


Abb. 8.2: Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität c_p von Wasser bei 24 MPa und 50 MPa nach [NBS-1984].

Tabelle 8.1: Maximalwerte der Wärmekapazität c_p in Abhängigkeit vom Druck. T_{\max} = Temperatur, bei der das Maximum der Wärmekapazität auftritt [NBS-1984]. Den Werten liegt ein relativ grobes Temperaturraster mit Schritten von 20 °C zugrunde, d. h. es sind größere Maximalwerte möglich.

$p /$ MPa	$T_{\max} /$ °C	$c_{p,\max} /$ kJ kg ⁻¹
30	400	25
35	420	17
40	440	13
45	440	11
50	460	9,6

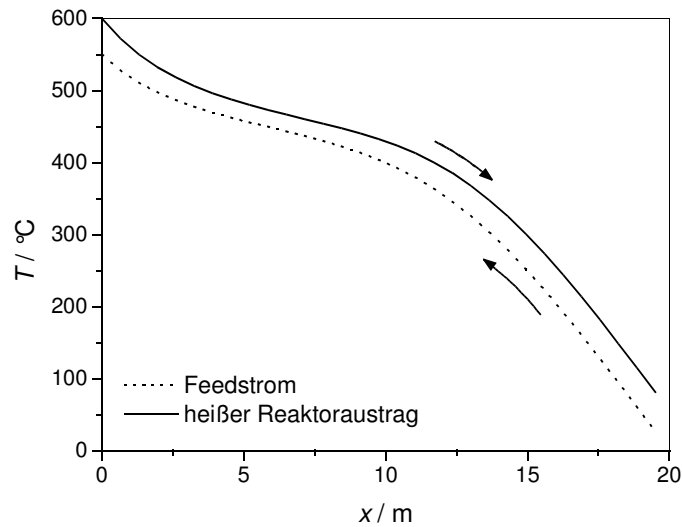


Abb. 8.3: Temperaturprofil des sonderkonstruierten Wärmetauschers (siehe Text) bei 50 MPa Prozessdruck, Endgrädigkeit 50 °C und Mindest-Strömungsgeschwindigkeit 0,2 m s⁻¹.

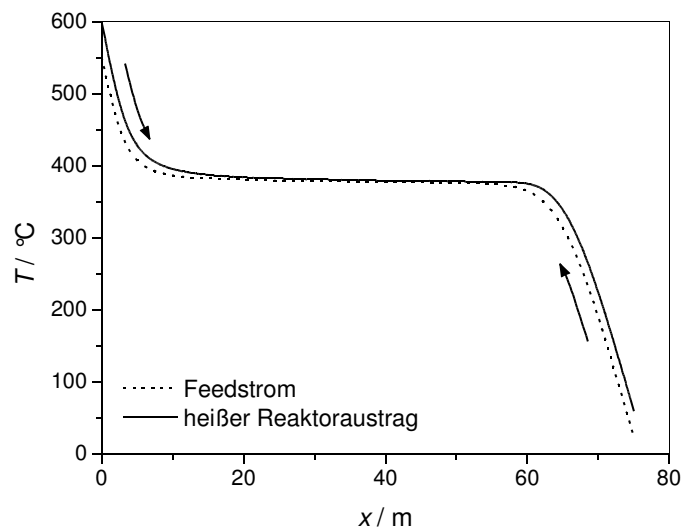


Abb. 8.4: Temperaturprofil des sonderkonstruierten Wärmetauschers bei 24 MPa Prozessdruck für gleiche Endgrädigkeit 50 °C und gleiche Mindest-Strömungsgeschwindigkeit 0,2 m s⁻¹.

Im Folgenden wird betrachtet, wie einerseits die benötigte Rohrlänge des Wärmetauschers, andererseits die Verweilzeit des Fluids im Wärmetauscher in Abhängigkeit von Designparametern stehen. Die Gültigkeit dieser zunächst theoretisch abgeleiteten Zusammenhänge wurde via Simulation bestätigt.

Die **Mindest-Strömungsgeschwindigkeit** u_{\min} sollte nach dem Stand der Technik zur Verminderung von Fouling an der Wärmetauscherwand, z. B. durch ausfallendes Salz, 1 m s^{-1} betragen [VDI-1997]. Nun zieht allerdings nach Gleichung (8.17) eine hohe Strömungsgeschwindigkeit eine niedrige Rohranzahl nach sich, was wiederum bei gleicher zu übertragender Wärmeleistung zu langen Rohren führt. Quantitativ ausgedrückt ergibt eine Verdoppelung der Strömungsgeschwindigkeit eine Halbierung der Rohranzahl, aber auch eine Verdoppelung der Rohrlänge. Die Verweilzeit des Fluids im Wärmetauscher bleibt unverändert.

Wie Einsetzen von Gleichung (8.17) in Gleichung (8.18) zeigt, nimmt die Rohrlänge proportional mit dem **Rohrinnendurchmesser** d_i ab, gleichzeitig erhöht sich aber bei Aufrechterhaltung der Strömungsgeschwindigkeit die Rohranzahl quadratisch. Halbierung des Rohrinnendurchmessers halbiert die Rohrlänge und vervierfacht die Rohranzahl. Entsprechend der Rohrlänge reduziert sich auch die Verweilzeit des Fluids auf die Hälfte.

$$l = \frac{\rho u_{\min} d_i A_w}{4 \dot{m}} \quad (8.19)$$

Generell erfordert ein effizienter Wärmetausch, ausgedrückt in einer geringen **Endgrädigkeit** ΔT_2 , eine hohe Wärmetauschrfläche A_w . Überschlägig verlangt eine Halbierung der Endgrädigkeit eine Verdoppelung der Wärmetauschrfläche und damit bei Aufrechterhaltung der Strömungsgeschwindigkeit (also $N_R = \text{const.}$) eine Verdoppelung von Rohrlänge und Fluidverweilzeit. Exakt würde dies nur bei konstanter Wärmekapazität c_p zutreffen; bei (realer) Temperaturabhängigkeit von c_p verändert sich die mittlere Temperaturdifferenz²⁹ ΔT_{12} mit der angestrebten Endgrädigkeit und die reale Rohrlänge und Verweilzeit werden durch Lösen der Gleichungen (8.8) - (8.12) für eine gegebene Endgrädigkeit ermittelt.

²⁹ Es wird folgende Nomenklatur angewendet: Anfangsgrädigkeit ΔT_1 = Temperaturdifferenz zwischen den Fluidströmen in den Innenrohren und im Außenraum am Feedeintritt, Endgrädigkeit ΔT_2 = entsprechende Temperaturdifferenz zwischen den Fluidströmen am Feedaustritt und mittlere Grädigkeit ΔT_{12} = gemittelte Temperaturdifferenz zwischen den beiden Fluidströmen (siehe *Grassmann und Widmer* [Gra-1974]).

Der **Wärmedurchgangskoeffizient** k hat (wie auch der Rohrrinnendurchmesser d_i) in Gleichungen (8.10) und (8.11) die Wirkung eines Skalierungsfaktors. Typische Wärmedurchgangskoeffizienten für Rohrbündelwärmetauscher liegen bei $500\text{--}1000\text{ W m}^{-2}\text{ K}^{-1}$. Bei kleinen Rohrdurchmessern kommt es zur Intensivierung des Wärmeübergangs von der Wand auf das Fluid (bzw. vom Fluid auf die Wand für den heißen Strom) und zu einem Anstieg von k . So nennt die Firma Heatric für den Wärmetausch bei Hochdruckgasen bei Rohrrinnendurchmessern von $0,5\text{--}5\text{ mm}$ Wärmedurchgangskoeffizienten von $1000\text{--}4000\text{ W m}^{-2}\text{ K}^{-1}$ [Hea-2005a]. Für flüssige Medien werden sogar Werte von bis zu $8000\text{ W m}^{-2}\text{ K}^{-1}$ genannt. Als konservative Abschätzung wird in dieser Arbeit für heißes Hochdruckwasser Wärmeübertragung wie für ein Hochdruckgas angenommen. Genauere Erkenntnisse zum Wärmeübergang von heißem Hochdruckwasser in solchen kleinen Dimensionen können prinzipiell durch Experimente oder fluiddynamische Simulationen gewonnen werden. Eine Verdoppelung von k halbiert die benötigte Wärmetauschfläche und damit bei sonst unveränderten Betriebsbedingungen auch die Rohrlänge. Ebenso halbiert sich die Verweilzeit des Fluids im Wärmetauscher.

Als Grundproblem stellen sich somit die entgegengesetzten Anforderungen an einen solchen Wärmetauscher dar: es soll einerseits schnelles Aufheizen erfolgen, um die Braunproduktbildung möglichst gering zu halten, andererseits verbietet sich eine hohe Grädigkeit des Wärmetauschers, da der Feed energetisch möglichst effizient aufgeheizt werden soll. Vom energetischen Standpunkt aus wäre eine Endgrädigkeit von 20 °C erstrebenswert. Mit einer solch geringen Endgrädigkeit ergeben sich jedoch sehr lange Wärmetauscher - und damit lange Verweilzeiten und ein hoher Druckverlust. Als realisierbarer Kompromiss wurde eine Endgrädigkeit von 50 °C gewählt. Eine hohe Strömungsgeschwindigkeit verringert Foulingablagerungen und verbessert den Wärmeübergang, resultiert aber in hohem Druckverlust und einem sehr langen und damit fertigungstechnisch schwierigen und teuren Wärmetauscher. Der notwendige Übergang zu kleinen Rohrdurchmessern zur Verbesserung des Wärmeübergangs (höherer Wärmedurchgangskoeffizient und größere längenspezifische Wärmetauschfläche) wird begrenzt durch die Anzahl der Rohre bzw. Kanäle und steigende Verstopfungsgefahr. Diese Zusammenhänge sind in Abb. 8.5 verdeutlicht.

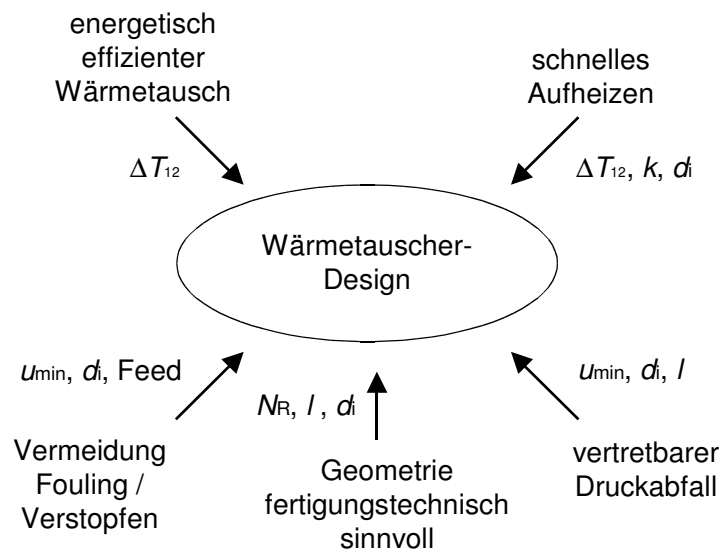


Abb. 8.5: Anforderungen an den Wärmetauscher. Der Aspekt „Druckverlust“ wird erst im nachfolgenden Unterkapitel konkret betrachtet. Bei einem Feed mit hohen Konzentrationen an Salzen oder organischen Substanzen ergibt sich eine erhöhte Gefahr von Fouling oder gar Verstopfen.

Es galt also eine Optimierung des Wärmetauscher-Designs durchzuführen. Hierzu wurden die Gleichungen (8.8) bis (8.16) für verschiedene Designparametersätze (siehe Anhang G) numerisch gelöst. Es wurde von 3 Grundscenarien ausgegangen: konventioneller Rohrbündelwärmetauscher, Haarnadelwärmetauscher als Sonderkonstruktion und Wärmetauscher mit Kanälen (Heatric-Wärmetauscher). Ergebnisse der Optimierung sind in Tabelle 8.2 aufgeführt.

Konventioneller Rohrbündelwärmetauscher

Als kleinstes gängiges Rohrmaß werden für Rohrbündelwärmetauscher aus Festigkeitsgründen Rohre mit 20 mm Außen- und 15 mm Innendurchmesser verwendet [Lur-2005]. Mit diesen Rohren ergibt sich der nach Tabelle 8.2 spezifizierte Wärmetauscher. Ein solcher Wärmetauscher wurde von einem Mitarbeiter der Anlagenbau-Firma Lurgi AG mit einer hausinternen Software gegengerechnet und bestätigte die eigenen Simulationsergebnisse. Der verwendete Wärmedurchgangskoeffizient von $1000 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ wurde von der Firma Lurgi empfohlen. Ähnliche Werte werden auch in der Fachliteratur genannt [VDI-1997]. Eine höhere Eintritts-Strömungsgeschwindigkeit von 1 m s^{-1} wäre vom Foulingstandpunkt aus sicher wünschenswert, führt aber sowohl hier als auch bei den beiden anderen Szenarien zu

einer zu großen Länge des Wärmetauschers. Immerhin nimmt aber die Strömungsgeschwindigkeit entlang der Rohre mit abnehmender Fluidichte analog dem in Abb. 8.7 berechneten Beispiel eines sonderkonstruierten Wärmetauschers auf 1 m s^{-1} zu.

Haarnadelwärmetauscher als Sonderkonstruktion

Beim An- und Abfahren eines konventionellen Rohrbündelwärmetauschers belasten Thermospannungen das Rohrbündel. Eine Ausführung als so genannter Haarnadelwärmetauscher (Abb. 8.6) verringert die Thermospannungen und erlaubt den Einsatz von kleineren Rohrdurchmessern [Bie-2001, Vog-2005].

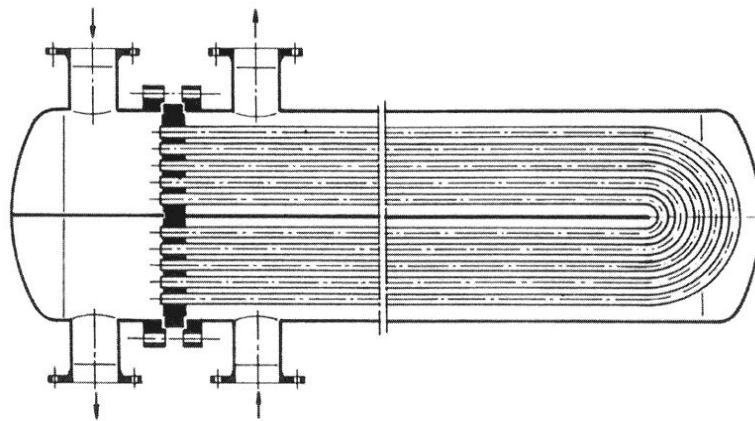


Abb. 8.6: Haarnadelwärmetauscher.

Für einen heterogenen Biomassefeed mit suspendierten Feststoffen (Slurry) wurde der Rohrinnendurchmesser aufgrund der Verstopfungsgefahr und aus Festigkeitsgründen auf ein Minimum von 5 mm begrenzt. Als Wärmedurchgangskoeffizient wurden analog zum konventionellen Rohrbündelwärmetauscher $1000 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ angenommen.

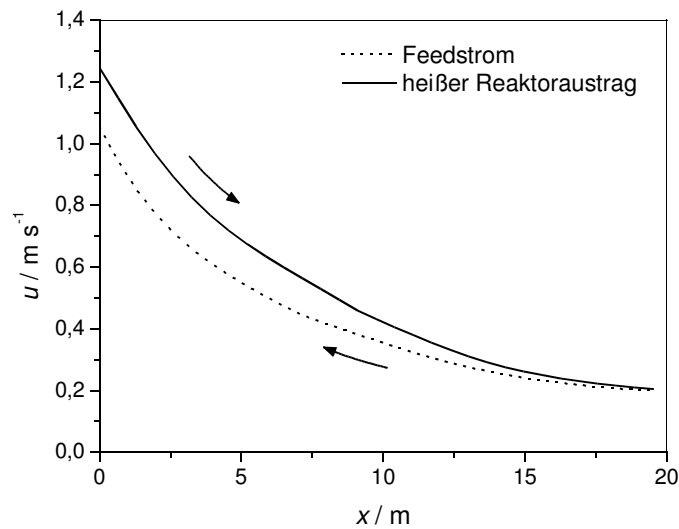


Abb. 8.7: Geschwindigkeitsprofil des sonderkonstruierten Wärmetauschers bei 50 MPa Prozessdruck, Endgrädigkeit 50 °C und Mindest-Strömungsgeschwindigkeit 0,2 m s⁻¹.

Wärmetauscher mit Kanälen (Heatric-Wärmetauscher)

Die Firma Heatric bietet statt Rohrbündeln Wärmetauscher mit chemisch eingeätzten Kanälen von 0,5 - 5 mm Innendurchmesser an [Hea-2005a]. Die Strömungskanäle werden hierbei auf Metallplatten geätzt, die einzelnen Platten nach Abb. 8.8 und 8.9 für aufzuheizenden Strom und Heizmediumstrom alternierend gestapelt und bei erhöhter Temperatur unterhalb der Schmelztemperatur des verwendeten Metalls durch Aufwenden von Druck dann zu einem kompakten Wärmetauscherblock diffusionsgeschweißt.

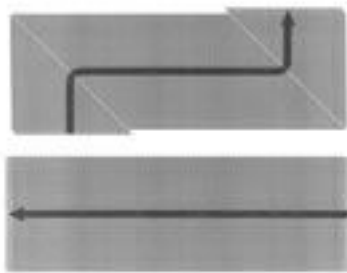


Abb. 8.8: Strömungsrichtung auf einzelnen Platten.



Abb. 8.9: Stapeln der Platten.



Abb. 8.10: Mikro-Schliffbild der diffusionsgeschweißten Platten mit 6 halbkreisförmigen Kanälen.

Während des Diffusionsschweißens wachsen zwischen den Platten die Korngrenzen des Metallgefüges und bilden, wie im Schliffbild Abb. 8.10 zu sehen, eine homogene Schweißverbindung hoher Festigkeit aus.

Für einen homogenen Biomassefeed aus ausschließlich gelösten oder flüssigen Inhaltsstoffen wurde ein Rohrrinnendurchmesser von 3 mm gewählt. Da sich Braunproduktbildung nicht vollständig ausschließen lässt, wird bei kleineren Abmessungen Verstopfungsgefahr gesehen. Hier können erst entsprechende Experimente an einem Wärmetauscher oder Simulationen zur Foulingbildung Klarheit verschaffen. Der k -Wert liegt nach Angaben der Firma Heatric für Hochdruckgase bei 1000 - 4000 W m⁻² K⁻¹ und wurde mit 2000 W m⁻² K⁻¹ angenommen.

Tabelle 8.2: Optimierte Wärmetauscher-Spezifikationen der drei Anwendungs-Szenarien für einen Massenstrom von 10 t h⁻¹ und 50 MPa Betriebsdruck. τ_{BP} = Verweilzeit des Fluids im bezüglich der Bildung von Braunprodukten kritischen Bereichs 300 - 420 °C. ¹⁾Die Berechnungen der Firma Lurgi gehen von $d_a = 20$ mm und $D_i = 250$ mm aus, bei den eigenen Berechnungen wurden die Näherungen $d_a = d_i$ und $u_a = u_i$ verwendet. ²⁾Unterer Wert im kalten Eintritt, oberer Wert im heißen Austritt.

Spezifikation	konventioneller	sonderkonstruierter	
	Rohrbündel- wärmetauscher	Rohrbündel- wärmetauscher	Heatric- Wärmetauscher
Rohrrinnendurchmesser (Rohrbündel) d_i / mm	15	5	3
Durchmesser Außenrohr (Shell) D_i / mm	¹⁾ 160	200	120
Anzahl Rohre N_R	55	695	770
Rohrbündellänge l / m	82	19,5	14,5
Wärmedurchgangskoeffizient k / W m ⁻² K ⁻¹	1000	1000	2000
Verweilzeit τ_{BP} / s	35	12	4
max. Kohlenstoffanteil in Braunprodukten / % (mol mol ⁻¹)	60	45	25
Reynoldszahl Re im Rohrbündel ²⁾	3500 - 1,1 · 10 ⁵	840 - 2,6 · 10 ⁴	1300 - 3,9 · 10 ⁴
Strömungsgeschwindigkeit u_{min} / m s ⁻¹	0,3	0,2	0,5

Vergleich

Alle drei durchgespielten Wärmetauscherszenarien zeigen eine hohe **Wärmetauscherlänge** auf. Eine Verdoppelung der Endgrädigkeit auf 100 °C, die hier Abhilfe schaffen könnte, verbietet sich zunächst aufgrund der mangelhaften Energieeffizienz. Interessant wäre, ob es im Gesamtprozess möglich ist, diesen Nachteil zu kompensieren. Denkbar ist z. B. eine Ausnutzung der Restwärme des heißen Reaktorausstrags durch Vorwärmung des Speisewassers zum Dampf-

erzeuger (vgl. Prozess-Fließbild in Abb. 3.2). Eine solche Gesamtprozessoptimierung bleibt allerdings zukünftigen, hierauf aufbauenden Arbeiten vorbehalten.

Die **Verweilzeiten** im Wärmetauscher sind in Relation zur Braunproduktbildung lang. Selbst im Falle des Heatric-Wärmetauschers ergeben sich ausreichend lange Verweilzeiten, um signifikante Mengen an gebildeten Braunprodukten zu erwarten. Dies wird durch die abgeschätzten Verluste in der C-Bilanz bestätigt. Glucose reagiert beim Aufheizen noch vor Erreichen der kritischen Temperatur von 374 °C praktisch vollständig zu hydrothermalen Abbauprodukten ab. Nach *Sasaki et al.* hydrolysiert Cellulose im unterkritischen Bereich ca. zehnmal langsamer als Glucose abgebaut wird [Sas-1998]. Selbst wenn als organischer Feedinhaltsstoff nicht Glucose sondern Cellulose angenommen wird, reagiert dieser beim Aufheizen noch vor Erreichen von 420 °C zu einem großen Teil ab. Profile für Massenanteile an Glucose, Cellulose und Kohlenstoffbilanz sind beispielhaft für den Heatric-Wärmetauscher in Abb. 8.11 und 8.12 berechnet.

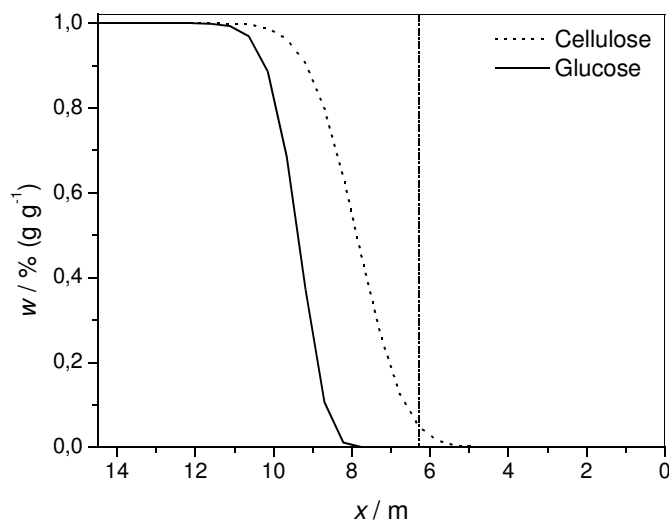


Abb. 8.11: Nach Gleichung (8.15) berechnete Profile für Massenanteile an Glucose und Cellulose am Beispiel des Heatric-Wärmetauschers. Für die Abszisse ist die Koordinate x' in x umgerechnet. Strich-Punkt-Linie: 420 °C im Rohrbündel erreicht.

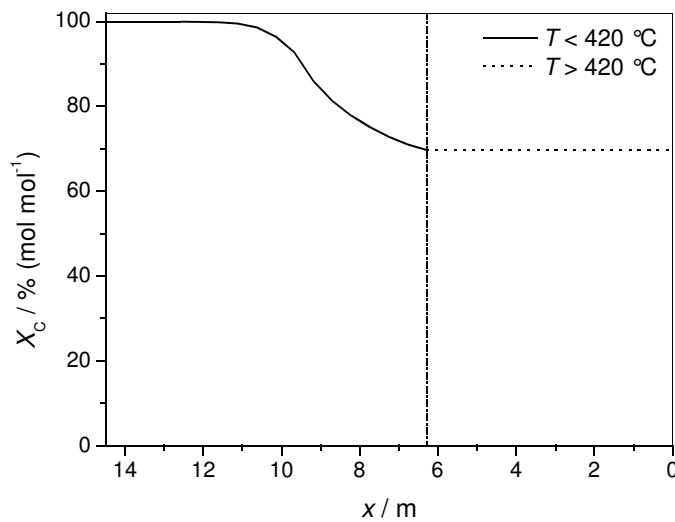


Abb. 8.12: Abschätzung gebildeter Braunprodukte über den Kohlenstoffbilanzwert X_C am Beispiel des Heatric-Wärmetauschers. Bei der Berechnung nach Gleichung (8.16) wurde berücksichtigt, dass ab 420 °C keine Bildung von festen Braunprodukten mehr festgestellt wurde und der Kohlenstoffbilanzwert X_C im schlechtesten Fall stagniert, aber nicht weiter abnimmt. In Experimenten bei 420 °C verbesserte er sich sogar.

Die beiden anderen Wärmetauscherszenarien zeigen bezüglich Braunproduktbildung ungünstigere Verläufe. Getroffene Voraussagen zum Reaktionsverlauf sind mit Vorsicht zu betrachten, da in Kapitel 6.4 ermittelte kinetische Gleichungen strenggenommen nur für 24 - 35 MPa, bei 0,2 bis 1,2 % (g g⁻¹) Glucose und im Verweilzeitbereich 0 - 40 s gelten. Angesichts der (in Kapitel 6.1 festgestellten) mangelnden Druckabhängigkeit des Glucoseumsatzes scheint aber eine Extrapolation auf 50 MPa vertretbar.

Noch zu untersuchen wäre, inwieweit im realen Wärmetauscher auch tatsächlich Ablagerung von Braunprodukten an der Rohrwand eintritt und wie die Anwesenheit von Salzen oder unterstöchiometrischen Mengen an Sauerstoff diese reduzieren kann. Auch würde eine größere Endgrädigkeit helfen, die Verweilzeit zu senken.

8.2 Druckverlust über den Wärmetauscher

Im realen Betrieb tritt ein deutlicher Druckabfall über den Wärmetauscher auf. So nennt die Firma Lurgi für den zuvor berechneten **konventionellen Wärmetauscher** bei Betrieb mit reinem Wasser einen Druckverlust von 0,16 bar über das Rohrbündel und von 0,20 bar im Außenrohr (bei einem Außenrohr von 250 mm Durchmesser statt den in Tabelle 8.2 projektierten 160 mm) [Lur-2005]. Geht man von einem homogenen Feed mit gelösten Biomassebestandteilen aus, sollte der Druckverlust über das Rohrbündel sich bei ähnlichen Werten befinden. Liegt allerdings ein heterogener, breiiger Feed mit stark nicht-newtonschem Fließverhalten vor, kommt es zu einem starken Druckanstieg, der für 10 % (g g⁻¹) Feststoffgehalt auf 19 - 32 bar abgeschätzt wird. Das Vorgehen zur Druckverlust-Abschätzung aufbauend auf der Literatur entnommenen Fließkurven ist detailliert im Anhang G aufgeführt.

Eine Berechnung des Druckverlusts über die allgemeine Impulsbilanz stellt sich schwierig dar. Zunächst liegt ein nicht-newtonsches Fluid vor, dessen zeit- und fließgeschwindigkeitsabhängiges Viskositätsverhalten üblicherweise nur bei Umgebungsbedingungen untersucht wurde [Cha-2003, Pro-1997]. Viskositätsdaten bei höherer Temperatur müssen erst noch ermittelt werden. Weiterhin ist an den Reynoldszahlen am Ein- und Austritt des Rohrbündels (siehe Tabelle 8.2) zu erkennen, dass die Strömung im Wärmetauscher von laminar nach turbulent umschlägt. Je nach Rohrrauigkeit und Anströmung erfolgt der Umschlag laminar nach turbulent bei $Re = 2320 - 8000$ [VDI-1997]. Wie in Anhang G dargelegt, sind die Erhaltungsgleichungen nur für laminare Strömung allgemein lösbar. Bei hohen Reynoldszahlen bzw. turbulenter Strömung muss zur Strömungsberechnung ein (halbempirisches) Turbulenzmodell herangezogen werden [Spu-1993, Mou-2005]. Hierfür werden aber experimentelle Strömungsdaten benötigt.

Daher wurde der Druckverlust bei den Szenarien sonderkonstruierter Wärmetauscher und Heatric-Wärmetauscher wie folgt aus dem des konventionellen Wärmetauschers abgeschätzt [VDI-1997]:

$$\Delta p = \zeta \frac{l}{d_i} \frac{\rho u_i^2}{2} \quad (8.20)$$

und damit bei ähnlicher Fluidichte

$$\Delta p \approx \Delta p_{\text{ref}} \frac{\zeta}{\zeta_{\text{ref}}} \frac{l}{l_{\text{ref}}} \frac{d_{\text{i,ref}}}{d_{\text{i}}} \left(\frac{u_{\text{i}}}{u_{\text{i,ref}}} \right)^2 \quad (8.21)$$

mit Δp = Druckverlust in Pa

ref = Index für Referenzwert des konventionellen Wärmetauschers

ζ = Widerstandsbeiwert

Der Widerstandsbeiwert ζ ist von der Reynolds-Zahl der Rohrrinnenströmung Re_i abhängig.

$$\text{Re}_i = \frac{u_i \rho d_i}{\eta} \quad (8.22)$$

Es gilt für laminare Strömung $\text{Re}_i < 2320$

$$\zeta = \frac{64}{\text{Re}_i} \quad (8.23)$$

und für turbulente Strömung nach Blasius $3000 < \text{Re}_i < 10^5$

$$\zeta = \frac{0,3164}{\sqrt[4]{\text{Re}_i}} \quad (8.24)$$

mit Re_i = Reynolds-Zahl der Rohrrinnenströmung

η = dynamische Viskosität des Fluids in $\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$

Über die Veränderungen in den Größen d_i , l und u_i und die Annahme von rein turbulenter oder rein laminarer Rohrdurchströmung lässt sich für die beiden anderen Szenarien folgender Druckverlust für das Rohrbündel abschätzen:

- **sonderkonstruierter Rohrbündelwärmetauscher:** 1 (turbulent) bis 1,6 (laminar) mal so hoher Druckverlust wie beim konventionellen Wärmetauscher, also max. 51 bar
- **Heatric-Wärmetauscher:** vor allem bedingt durch die höhere Strömungsgeschwindigkeit 4 (turbulent) bis 8 (laminar) mal so hoher Druckverlust wie beim konventionellen Wärmetauscher
 - für homogenen Feed mit wasserähnlicher Viskosität Druckverlust max. 1,3 bar
 - für schlammigen Feed ungeeignet.

8.3 Resümee Wärmetauscherdesign

Abschließend lässt sich feststellen, dass trotz Aufteilung auf drei Szenarien kein zufrieden stellendes Wärmetauscherkonzept gefunden wird. Die berechneten Gesamtlängen haben sehr hohe Werte. Hierzu müssen mehrere Rohrbündel (gängiges Maß: 2,50 - 6 m Länge) hintereinander „geschaltet“ werden bzw. der Wärmetauscher wie in Abb. 8.13 gezeigt mehrzünftig ausgeführt werden [VDI-1997, Vog-2002]. Eine Unterteilung des Rohrbündelwärmetauschers in bis zu 8 Gänge ist üblich.

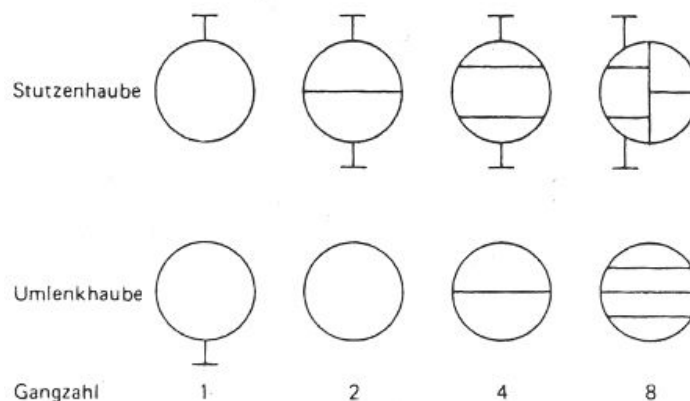


Abb. 8.13: Unterteilung eines Rohrbündelwärmetauschers in mehrere Gänge [VDI-1997]. Radialer Schnitt durch die vordere und hintere Haube mit Stutzen zur Zu- und Ableitung von Fluid.

Die Anzahl der Gänge kann nicht beliebig hoch gewählt werden, da mit zunehmender Gang- und damit auch Rohrbündelanzahl der Durchmesser des Außenmantels entsprechend wächst. Die aus Festigkeitsgründen notwendige Wanddicke d_w des Außenmantels nimmt nach der so genannten Kesselformel (8.25) linear mit Betriebsdruck und Durchmesser zu und erreicht schnell unwirtschaftliche Wanddicken [Sch-1995].

$$d_w \approx \frac{pD_i}{2\sigma_{zul}} \quad (8.25)$$

mit d_w = Wanddicke des Außenmantels in m

D_i = Innendurchmesser des Außenmantels in m

σ_{zul} = Festigkeitskennwert des Wandmaterials: maximal zulässige Spannung in Pa

Beispielsweise erfordert ein Betriebsdruck von 50 MPa für einen Außenmantel aus V2A-Stahl mit einer 0,2 % Streckgrenze (100 °C) von 200 N mm^{-2} eine Wanddicke von $0,13 D_i$ [Vog-2002]. Bei einem Durchmesser des Außenmantels von 0,5 m bedeutet dies 6 cm Wandstärke. Verschärfend tritt hinzu, dass mit zunehmender Temperatur die Werkstofffestigkeit abnimmt.

Die zur Vermeidung von Fouling im Rohrbündel geforderte Strömungsgeschwindigkeit von mindestens 1 m s^{-1} wird nicht erreicht. Ebenso kann Braunproduktbildung nicht ausgeschlossen werden, da der hydrothermale Abbau der Modellschubstanz Glucose sehr rasch erfolgt. Je nach Feedzusammensetzung lassen sich für die drei berechneten Wärmetauscher folgende Tendenzen feststellen:

- Der konventionelle Rohrbündel-Wärmetauscher stellt die Variante mit geringster Verstopfungsgefahr dar und ist für schlammigen, heterogenen Feed geeignet. Allerdings ist beträchtliche Braunproduktbildung zu erwarten.
- Der sonderkonstruierte Rohrbündel-Wärmetauscher erlaubt geringere Verweilzeiten, jedoch mit steigendem Verstopfungsrisiko durch Querschnittsverengung.
- Der Heatric-Wärmetauscher ist ausschließlich für homogenen Feed geeignet. Hier lassen sich sehr kurze Verweilzeiten im Sekundenbereich realisieren. Obwohl eine Strömungsgeschwindigkeit von mindestens $0,5 \text{ m s}^{-1}$ erreicht wird, könnten bei hoher Salzfracht des Feeds die Wärmetauscherkanäle aufgrund ihres engen Querschnitts durch ausfallendes Salz verstopfen. Braunproduktbildung lässt sich trotz der kurzen Verweilzeit nicht ausschließen.

Ausfallendes Salz ist von „klebriger“ Konsistenz und hat eine hohe Neigung, sich an Oberflächen abzulagern [Arm-1994, Tes-1999]. *Abeln et al.* berichten vom Verstopfen ihres Strömungsrohrreaktors durch Salzausfall trotz eines großen Rohrrinnendurchmessers von 8 mm und hoher Strömungsgeschwindigkeiten von $0,4 - 1,5 \text{ m s}^{-1}$ [Abe-2001]. Betrachtet man den Aufwand, der von diversen Forschungsgruppen [Abe-2000, Bar-1992, Sch-1999, Tes-1999] mit Konzepten wie dem Schweißwandreaktor oder Zweizonenreaktor zum Handling von salzreichem Feed betrieben wird, erscheint der Einsatz eines Rohrbündelwärmetauschers für salzreiche Biomasse wie z. B. Klärschlamm äußerst fraglich.

Konkrete Aussagen lassen sich allerdings nur durch weitergehende Untersuchungen treffen. So könnte z. B. das Verstopfungsverhalten des Rohrbündels an einem Einzelrohr gemessen werden. Diesem Einzelrohr wird ein äußeres, für einen Wärmetauscher berechnetes Temperaturprofil nach Abb. 8.3 aufgeprägt (z. B. über eine elektrische Begleitheizung) und Glucose- oder Salzlösung durchgefördert. Für verschiedene Strömungsgeschwindigkeiten, Konzentrationen und Rohrabmessungen kann so das Betriebsverhalten des Wärmetauschers wirklichkeitsgetreu abgebildet und untersucht werden.

Denkbar wäre auch ein „Auswaschen“ von fester Biomasse oder eine Verdünnung von schlammiger Biomasse vor dem Einsatz im SCWO-Prozess. Durch Auswaschen wird die Salzfracht verringert [Kal-2001]. Eine Verdünnung mit Wasser erniedrigt die Salzkonzentration und erlaubt aufgrund geringerer Viskosität höhere Strömungsgeschwindigkeiten bei vertretbarem Druckverlust. Es bleibt jedoch zu klären, inwieweit sich eine solche Vorbehandlung unter ökonomischen Gesichtspunkten rentiert.

Die durchgeführten Simulationsberechnungen basieren auf starken Vereinfachungen. Aufbauende Arbeiten sollten versuchen, Effekte des heißen Hochdruckwassers wie etwa die Veränderung des Wärmedurchgangskoeffizienten k mit der Temperatur zu berücksichtigen. Experimente von *Matsumura et al.* zeigten in der Nähe der kritischen Temperatur eine Zunahme der Wärmeübergangszahl α von 2000 auf bis zu 10 000 W m⁻² K⁻¹ [Mat-2005]. Die Wärmeübergangszahl geht nach Formel (8.26) in den Wärmedurchgangskoeffizient k ein [VDI-1997].

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{\alpha_i} + \frac{d_w}{\lambda_w} + \frac{1}{\alpha_a} \quad (8.26)$$

mit α_i = Wärmeübergangszahl innen in W m⁻² K⁻¹

d_w = Wanddicke des Rohrs in m

λ_w = Wärmeleitfähigkeit der Rohrwand in W m⁻¹ K⁻¹

α_a = Wärmeübergangszahl außen in W m⁻² K⁻¹

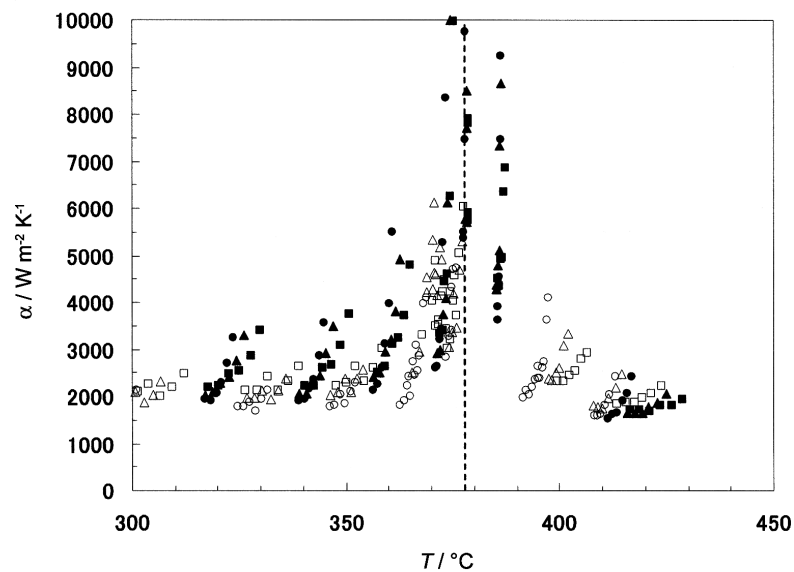


Abb. 8.14: Von *Matsumura et al.* gemessene Wärmeübergangszahl α in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Legende der Messpunkte fehlt in der Quelle [Mat-2005].

Nach *Hodes et al.* wird der Wärmeübergang zwischen nah- oder überkritischem Wasser und Wärmetauscherwand von mehreren Faktoren auf komplizierte Weise beeinflusst: zum einen von den temperaturabhängigen Stoffeigenschaften Dichte, Viskosität, Wärmeleitfähigkeit und Wärmekapazität, des Weiteren von dem Verhältnis aus Wärme- und Massenfluss, von der natürlichen Konvektion und damit von der Orientierung der Rohre und der Durchströmungsrichtung und zuletzt auch von dem Strömungsregime, ob eine laminare oder turbulente Strömung vorliegt [Hod-2004]. Eine wichtige Rolle spielen vor allem Auftriebskräfte in der Nähe des so genannten pseudo-kritischen Punktes, welcher im überkritischen Bereich die Temperatur bezeichnet, bei der für einen bestimmten Druck ein Maximalwert der Wärmekapazität durchlaufen wird. Sie erzeugen eine starke natürliche Konvektionsströmung und beeinflussen sowohl den Wärmeübergang zwischen Wand und Fluid als auch das Strömungsregime. So kann der Umschlag zu einer turbulenten Strömung in überkritischem Wasser viel früher als für Rohrströmungen üblich ($Re = 2300$) schon bei Reynoldszahlen von 200 erfolgen. Konventionelle Wärmeübergangskorrelationen wie z. B. in [VDI-1997] versagen hier. *Hodes et al.* geben stattdessen für nah- und überkritisches Wasser geeignete Korrelationen je nach Strömungsrichtung (vertikal nach unten, vertikal nach oben und horizontal) und Strömungsregime (laminar oder turbulent) an [Hod-2004].

Weitere in den Simulationsberechnungen dieser Arbeit unberücksichtigte Effekte sind der Transport von Energie entlang eines Konzentrationsgradienten (Dufour-Effekt) und die Diffusion von Masse entlang eines Temperaturgradienten (Sorét-Effekt). Diese beiden Diffusionseffekte werden im Allgemeinen vernachlässigt [War-1997], könnten aber nach *Hodes et al.* unter den nah- und überkritischen Bedingungen des Wassers wichtig sein [Hod-2004]. Ebenfalls ausgeklammert wurde in diesem Kapitel das korrosive Verhalten von Feed und Reaktorausstrag. Die damit verbundenen Fragen des Wärmetauschermaterials und der Strömungsführung werden in Anhang G diskutiert.

9 Machbarkeitsbetrachtungen

Zunächst werden für ein energetisch optimiertes SCWO-Verfahren zur Verwertung von feuchter Biomasse aufbauend auf eine Vorstudie die wichtigsten Energieströme bilanziert und Prozesskosten abgeschätzt. Hierbei werden vier mögliche Prozessvarianten betrachtet und die kostengünstigste ausgewählt. Dann wird die Konkurrenzfähigkeit des Verfahrens im Kontext mit konventionellen Entsorgungsverfahren gezeigt und das potenzielle Einsatzgebiet erörtert. Am Ende des Kapitels steht eine kritische Untersuchung der Eignung verschiedener Abfall-Biomassen für eine Entsorgung in einer SCWO-Anlage. Aspekte wie der notwendige Einsatz verschiedener Wärmetauschervarianten und Konstruktionsmaterialien werden berücksichtigt.

9.1 Energetische Effizienz und Kosten des SCWO-Verfahrens

Zur technischen Realisierung eines SCWO-Prozesses stehen prinzipiell eine Sauerstoffzufuhr über komprimierte Luft oder über flüssigen, mit einer Hochdruckpumpe auf Druck gebrachten Sauerstoff als sinnvolle Alternativen zur Verfügung. Erste Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen der Einsatzstoffkosten³⁰ und Energiekosten deuteten auf einen vorzugsweisen Einsatz von verdichteter Luft hin [Kli-2001]. Kosten für Personal und Werkstatt sowie kapitalabhängige Kosten wurden hierbei vernachlässigt, da diese sich im Chemieanlagenbau üblicherweise nur auf ca. 15 % der Gesamtkosten belaufen [Luf-1999].

30 Näheres zu den einzelnen Kostenpositionen ist dem Buch von *Vogel* zu entnehmen [Vog-2002].

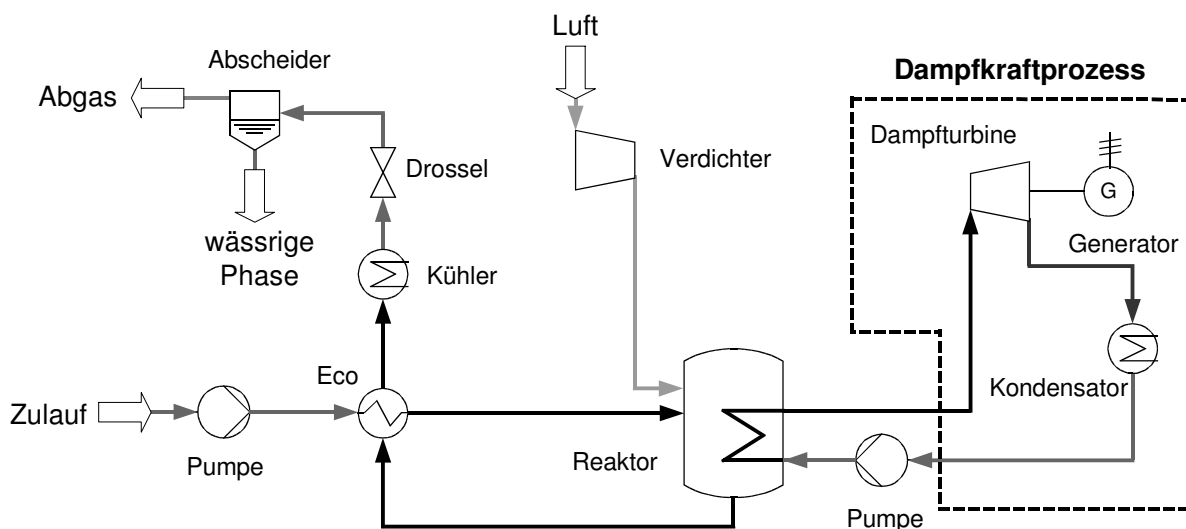


Tabelle 9.1: Der Studie von *Klingler* zugrunde gelegte Betriebsdaten [Kli-2001]. ¹⁾Die Umgebungstemperatur wurde mit 25 °C zu hoch gewählt. Für Mitteleuropa wären 15 °C realistischer. Dies sollte aber bezüglich der Verfahrensmachbarkeit keinen wesentlichen Einfluss haben. ²⁾Prozessvariante 1 und 2 mit komprimierter Luft und Prozessvariante 3 und 4 mit flüssigem Sauerstoff. ³⁾Luftverdichter mehrstufig und zwischengekühlt: Luft tritt bei Prozessdesign mit 25 MPa mit 130 °C aus der letzten Verdichterstufe aus, bei 50 MPa mit 100 °C.

Massenstrom	10 t h ⁻¹
organische Trockensubstanz	0,1 - 10 % (g g ⁻¹)
Feedtemperatur ¹⁾	25 °C
Endgrädigkeit Eco-Wärmetauscher	20, 50, 100 und 200 °C
Reaktortemperatur	600 °C
Prozessdruck	25 und 50 MPa
Sauerstoffüberschuss	10 % (L L ⁻¹)
Luftverdichter ^{1,2)} T_{ein}	25 °C
Luftverdichter ³⁾ T_{aus}	130 bzw. 100 °C
Sauerstofferhitzer ²⁾ T_{ein}	-190 °C
Sauerstofferhitzer T_{aus}	15 °C

Energetische Betrachtung

Zuzuführende Energieströme haben positives Vorzeichen und abzuführende Energieströme negatives Vorzeichen. Bei geringer Beladung des Zulaufs mit organischer Substanz wird eine Zusatzbefeuerung des Reaktors mit Hilfsbrennstoff erforderlich. Für einen Betrieb des Reaktors ohne Zusatzbefeuerung muss erfüllt sein:

$$\dot{Q}_{\text{ex}} < 0 \quad (9.1)$$

mit \dot{Q}_{ex} = aus dem Reaktor abzuführender bzw. zur Dampferzeugung genutzter Wärmestrom
in W

Eine „lokale“ Bilanzierung der Energieströme ergibt:

für verdichtete Luft

$$\Delta \dot{Q}_{\text{lok}} = \dot{Q}_{\text{ex}} + \dot{W}_{\text{V,el}} + \dot{W}_{\text{P,el}}^{\text{F}} \quad (9.2)$$

für flüssigen Sauerstoff

$$\Delta \dot{Q}_{\text{lok}} = \dot{Q}_{\text{ex}} + \dot{W}_{\text{P,el}}^{\text{S}} + \dot{W}_{\text{P,el}}^{\text{F}} \quad (9.3)$$

mit $\Delta \dot{Q}_{\text{lok}}$ = lokale Netto-Leistung in W

$\dot{W}_{\text{v,el}}$ = elektrische Leistung für Verdichterbetrieb in W

$\dot{W}_{\text{P,el}}^{\text{F}}$ = elektrische Leistung für Betrieb Feedpumpe in W

$\dot{W}_{\text{P,el}}^{\text{S}}$ = elektrische Leistung für Betrieb Sauerstoffpumpe in W

Wird dann noch für die Varianten mit Dampferzeugung (DE) berücksichtigt, dass elektrische Energie in einem Kraftwerk erst unter Umwandlungsverlusten aus Primärenergie erzeugt wird, so ergibt sich die folgende „globale“ Bilanzierung:

für verdichtete Luft und DE

$$\Delta \dot{Q}_{\text{glob}} = \dot{Q}_{\text{ex}} + \frac{\dot{W}_{\text{v,el}}}{\eta_{\text{KW}}} + \frac{\dot{W}_{\text{P,el}}^{\text{F}}}{\eta_{\text{KW}}} \quad (9.4)$$

für flüssigen Sauerstoff und DE

$$\Delta \dot{Q}_{\text{glob}} = \dot{Q}_{\text{ex}} + \frac{\dot{W}_{\text{P,el}}^{\text{S}}}{\eta_{\text{KW}}} + \frac{\dot{W}_{\text{P,el}}^{\text{F}}}{\eta_{\text{KW}}} + \frac{\dot{W}_{\text{O2,el}}^{\text{H}}}{\eta_{\text{KW}}} \quad (9.5)$$

mit $\Delta \dot{Q}_{\text{glob}}$ = globale Netto-Leistung in W

η_{KW} = Wirkungsgrad der Erzeugung von elektrischem Strom aus Primärenergie in einem konventionellen Kraftwerk: 0,45 [Kli-2001]

$\dot{W}_{\text{O2,el}}^{\text{H}}$ = bei der Herstellung des benötigten Sauerstoffs aufgewandte elektrische Leistung (siehe Anhang H) in W

Im Falle eines nachgeschalteten Dampfkraftprozesses (DKP) kann ein Teil der mechanischen Turbinenleistung direkt zum Antrieb von Pumpen und Verdichter genutzt werden. Zur Erzeugung von elektrischem Strom steht dann noch folgender Anteil zur Verfügung:

für verdichtete Luft und DKP

$$\Delta \dot{Q}_{\text{glob}} = \eta_{\text{DKP,m}} \dot{Q}_{\text{ex}} + \dot{W}_{\text{v,m}} + \dot{W}_{\text{P,m}}^{\text{F}} \quad (9.6)$$

für flüssigen Sauerstoff und DKP

$$\Delta \dot{Q}_{\text{glob}} = \eta_{\text{DKP,m}} \dot{Q}_{\text{ex}} + \dot{W}_{\text{P,m}}^{\text{S}} + \dot{W}_{\text{P,m}}^{\text{F}} + \frac{\dot{W}_{\text{O2,el}}^{\text{H}}}{\eta_{\text{G,el}}} \quad (9.7)$$

mit $\eta_{\text{DKP,m}}$ = Wirkungsgrad DKP thermisch zu mechanisch: 0,43 [Kli-2001]

$\dot{W}_{\text{V,m}}$ = mechanische Leistung für Verdichterbetrieb in W

$\dot{W}_{\text{P,m}}^{\text{F}}$ = mechanische Leistung für Betrieb Feedpumpe in W

$\dot{W}_{\text{P,m}}^{\text{S}}$ = mechanische Leistung für Betrieb Sauerstoffpumpe in W

$\eta_{\text{G,el}}$ = Wirkungsgrad Generator mechanisch zu elektrisch: 0,87 [Kli-2001]

Für eine technische Realisierung des angestrebten Dampfkraftprozesswirkungsgrades von 0,43 ist zur Zeit eine Turbine von mehreren MW mechanischer Leistung erforderlich [Sie-2002, Sie-2005]. Kommerziell erhältliche Dampfturbinen der Leistungsklasse < 1 MW (mechanisch) arbeiten laut den Herstellern Siemens AG und Kühnle, Kopp und Kausch AG weniger effizient. Unter der Annahme einer zukünftigen technischen Wirkungsgradoptimierung kleinerer Turbinen wird von Fachleuten für einen Dampfkraftprozesswirkungsgrad von 0,43 eine mechanische Mindestturbinenleistung von 200 kW bis 1 MW genannt [Gug-2001, Sie-2002]. Daher wird für eine Abhitzenutzung im Dampfkraftprozess eine Mindestturbinenleistung von 1 MW vorausgesetzt. Nach *Klingler* ist im SCWO-Prozess hierfür eine organische Beladung des Zulaufs mit mindestens 8 % (g g⁻¹) erforderlich [Kli-2001].

Tabelle 9.2: Mindestgehalt an organischer Substanz $w_{\text{org,min}}$ in vier Varianten des SCWO-Prozesses bei 50 MPa für verschiedene energetische Anforderungen. Bei niedrigen Feedkonzentrationen muss Zusatzbefeuerung (z. B. über Erdgas) erfolgen, um die Reaktionstemperatur zu erreichen. Die lokale und globale Energiebilanz sind im Text erläutert. DE: Dampferzeugung, DKP: Dampfkraftprozess zur Stromerzeugung, ¹⁾ mehr mechanische Energie für Antriebe (Pumpen, Verdichter) benötigt, als an der Dampfturbine frei wird, ²⁾ kann im untersuchten Konzentrationsbereich nicht erreicht werden, ³⁾ für technische Realisierung mindestens 8 % (g g⁻¹) organische Substanz im Zulauf erforderlich.

Prozessvariante	ohne Zusatzbefeuerung	lokal mehr Energie	global mehr Energie
		genutzt als zugeführt	genutzt als zugeführt
	$w_{\text{org,min}} / \% \text{ (g g}^{-1}\text{)}$	$w_{\text{org,min}} / \% \text{ (g g}^{-1}\text{)}$	$w_{\text{org,min}} / \% \text{ (g g}^{-1}\text{)}$
1 komprimierte Luft und DE	1	3	²⁾
2 komprimierte Luft und DKP	(1) ¹⁾	(3) ¹⁾	7 ³⁾
3 flüssiger Sauerstoff und DE	1	2	3
4 flüssiger Sauerstoff und DKP	(1) ¹⁾	2	3 ³⁾

Der Gesamtwirkungsgrad des Prozesses η_{ges} wird nach Formel (9.8) ermittelt:

$$\eta_{\text{ges}} = \frac{P_{\text{nutz}}}{\dot{Q}_{\text{zu}}} \quad (9.8)$$

mit P_{nutz} = Nutzleistung in Form von Dampf (Variante 1 und 3) oder Strom (Variante 2 und 4)
in W

\dot{Q}_{zu} = im Feed zugeführter Strom an chemischer Energie in W

$$\dot{Q}_{\text{zu}} = \dot{m}_{\text{Feed}} w_{\text{org}} H_{\text{o}} \quad (9.9)$$

mit \dot{m}_{Feed} = Feedmassenstrom in kg s^{-1}

w_{org} = Massenanteil organische Substanz im Feed in g g^{-1}

H_{o} = Brennwert (früher: oberer Heizwert) der organischen Substanz in kJ kg^{-1}
für Glucose $-2808 \text{ kJ mol}^{-1} = -15,6 \cdot 10^3 \text{ kJ kg}^{-1}$ [Atk-1990]

Tabelle 9.3: Gesamtwirkungsgrad der vier Varianten des SCWO-Prozesses bei 50 MPa und 10 % (g g^{-1}) organischer Substanz bezogen auf die jeweilige Nutzenergie. Bei Variante 1 wird mehr (auf Primärenergie bezogene) thermische Leistung für Verdichter und Feedpumpe aufgebracht, als in Form von Dampf gewonnen wird.

Prozessvariante	η_{ges}
1 komprimierte Luft und DE	-
2 komprimierte Luft und DKP	5 % elektrisch
3 flüssiger Sauerstoff und DE	48 % thermisch
4 flüssiger Sauerstoff und DKP	23 % elektrisch

Vom energetischen Betrachtungspunkt aus bieten sich Varianten 3 und 4 mit flüssigem Sauerstoff und Prozessdampferzeugung oder nachgeschaltetem Dampfkraftprozess zur Stromerzeugung an.

Kosten des SCWO-Verfahrens

Die zu erwartenden Entsorgungskosten inklusive kapitalabhängiger Kosten und Personalkosten sind nachfolgend genauer beleuchtet. Die Berechnung erfolgt analog dem von *Vogel* beschriebenen Schema für Herstellkosten [Vog-2002]. Die einzelnen Kostenbeiträge sind für

alle vier Varianten im Anhang H aufgeführt, hier wird nur auf die wichtigsten Ergebnisse eingegangen. Zunächst werden die Investitionskosten berechnet, wobei zum Vergleich nach zwei Methoden, der Methode der Zuschlagskalkulation und der Methode der spezifischen Unit vorgegangen wird. Aktuelle Kaufpreise für Maschinen und Apparate wurden bei Anbietern erfragt oder über den Preisindex (siehe [Vog-2002]) aus alten Angaben geschätzt und sind ebenfalls in Anhang H aufgeführt. Als Grundlage wurde in Tabelle 9.4 von 10 % (g g^{-1}) organischer Substanz ausgegangen, da die Methode der spezifischen Unit für verdünnte Lösungen ungeeignet ist.

Tabelle 9.4: Investitionskosten der vier Varianten des SCWO-Prozesses bei 50 MPa und für einen Feed mit 10 % (g g^{-1}) organischer Substanz.

Prozessvariante	Kosten nach Methode der Zuschlagskalkulation / Mio. €	Kosten nach Methode der spezifischen Unit / Mio. €
1 komprimierte Luft und DE	6,2	4,4
2 komprimierte Luft und DKP	8,2	6,2
3 flüssiger Sauerstoff und DE	3,1	3,1
4 flüssiger Sauerstoff und DKP	5,1	5,0

Beide Methoden ergeben eine zufrieden stellende Übereinstimmung der geschätzten Investitionskosten für die vier Prozessvarianten. Die nach der Methode der Zuschlagskalkulation berechneten Kosten basieren auf genaueren Daten und werden als Grundlage für die weitere Berechnung der Entsorgungskosten genommen. Die Anlagenkosten für geringere Feedkonzentrationen entsprechen weitgehend den bei 10 % (g g^{-1}) organischer Substanz berechneten Werten, da die meisten Apparate und Maschinen vom gleichen Gesamt-massenstrom durchströmt werden. Lediglich die Sauerstoffpumpe bzw. der Luftverdichter korrelieren mit dem Feedgehalt und werden mit entsprechend geringerer Leistung benötigt. Kosten für Kühlwasser und sonstige Kosten werden vernachlässigt. Gasphase und Flüssigphase können nach Kapitel 3.2 direkt emittiert bzw. eingeleitet werden und es fallen keine Nachbehandlungskosten an.

9 Machbarkeitsbetrachtungen

Tabelle 9.5: Entsorgungskosten der vier Varianten des SCWO-Prozesses bei 50 MPa für einen Feed mit 10 % (g g⁻¹) organischer Substanz. oTS: bezogen auf organische Trockensubstanz. Bei *Klingler* [Kli-2001] ergeben sich höhere Energiekosten, da dort von einem niedrigeren Dampfpriß ausgegangen wurde.

	Variante 1	Variante 2	Variante 3	Variante 4
	Luft und DE	Luft und DKP	O ₂ fl. und DE	O ₂ fl. und DKP
Einsatzstoffkosten / € t ⁻¹ (oTS)	0	0	88	88
Energiekosten / € t ⁻¹ (oTS)	-3	-9	-86	-70
Personalkosten / € t ⁻¹ (oTS)	18	18	18	18
Werkstattkosten / € t ⁻¹ (oTS)	23	31	12	19
kapitalabhängige Kosten / € t ⁻¹ (oTS)	78	102	39	64
Entsorgungskosten / € t ⁻¹ (oTS)	116	142	71	119

Es zeigt sich in Tabelle 9.5, dass kapitalabhängige Kosten und Personalkosten einen entscheidenden Faktor darstellen und das in der ersten Studie [Kli-2001] ermittelte Kostengefüge der vier Prozessvarianten vollständig verändern. Vor allem die hohen Kosten für Apparate und Maschinen sind hierfür verantwortlich. So sind mit einer Dampfnutzung in einem Dampfkraftprozess derart hohe Kosten für Dampfturbine, Kondensator und Kondensator-Rückkühlanlage verbunden, dass diese in dem projektierten Maßstab selbst bei hoher Feedkonzentration von 10 % (g g⁻¹) unwirtschaftlich ist.

Des Weiteren sind für einen Luftverdichter Kapitalkosten von 1,5 Mio. € zu veranschlagen, was eine Sauerstoffzufuhr über verdichtete Luft stark verteuert und Sauerstoffzufuhr über flüssigen Sauerstoff nun als sinnvollste Prozessvariante darstellt. Dies bestätigt sich auch bei niedrigen Konzentrationen an organischer Substanz in Tabelle 9.6.

Tabelle 9.6: Entsorgungskosten des SCWO-Prozesses bei 50 MPa für einen Feed mit 1 und 3 % (g g⁻¹) organischer Substanz. Bei *Klingler* [Kli-2001] ergeben sich höhere Energiekosten, da dort von einem niedrigeren Dampfpriß ausgegangen wurde.

	Variante 1	Variante 1	Variante 3	Variante 3
	Luft und DE	Luft und DE	O ₂ fl. und DE	O ₂ fl. und DE
	1 % (g g ⁻¹)	3 % (g g ⁻¹)	1 % (g g ⁻¹)	3 % (g g ⁻¹)
Einsatzstoffkosten / € t ⁻¹ (oTS)	0	0	106	106
Energiekosten / € t ⁻¹ (oTS)	140	33	55	-48
Personalkosten / € t ⁻¹ (oTS)	180	60	180	60
Werkstattkosten / € t ⁻¹ (oTS)	160	60	112	38
kapitalabhängige Kosten / € t ⁻¹ (oTS)	520	200	375	127
Entsorgungskosten / € t ⁻¹ (oTS)	1000	353	828	283

Somit erlaubt die in Abb. 9.2 gezeigte Variante 3 (SCWO-Anlage mit flüssigem Sauerstoff und Dampferzeugung) den kostengünstigsten Entsorgungsbetrieb. Im Rahmen dieser Prozessvariante ist auch eine Kombination von Reaktor und Eco-Wärmetauscher in einem einzelnen Apparat denkbar. Vorteile und Beschränkungen eines solchen integrativen Konzepts sind in Anhang H diskutiert.

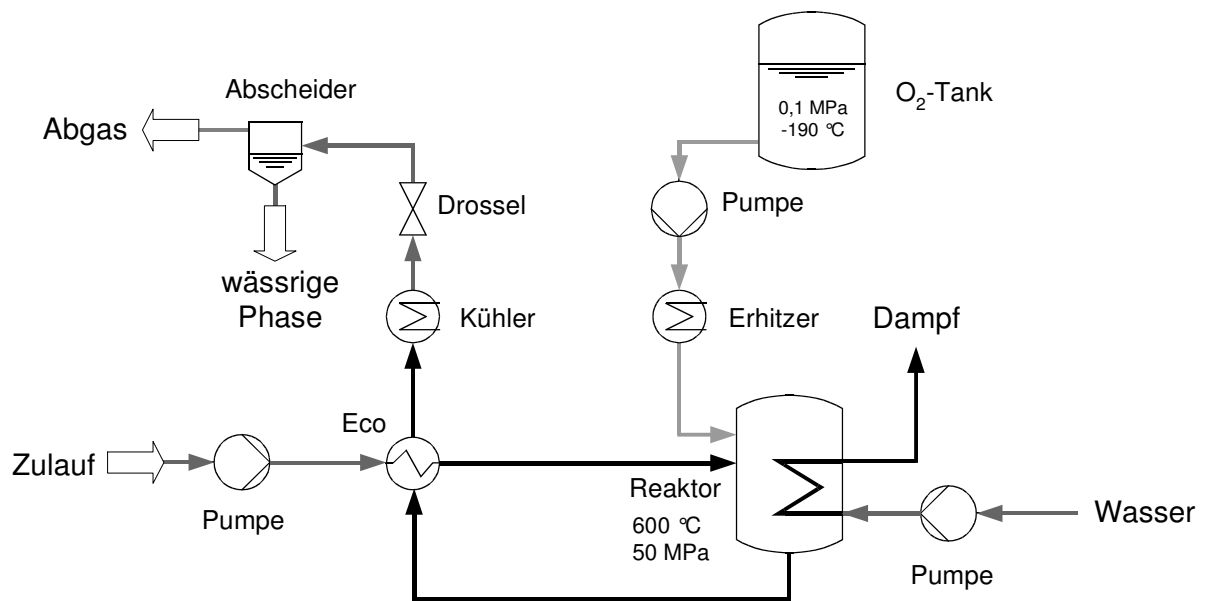


Abb. 9.2: SCWO-Anlage mit flüssigem Sauerstoff und Prozessdampferzeugung (Prozessvariante 3).

9.2 Vergleich mit konventionellen Entsorgungsverfahren

In der Literatur werden Entsorgungskosten auf unterschiedliche Größen wie z. B. den CSB-Gehalt oder den TOC-Gehalt (siehe Kapitel 4.1) bezogen. Kosten der nachfolgenden Entsorgungsverfahren werden zur Standardisierung in Tabelle 9.7 auf den Gehalt an organischer Trockensubstanz (oTS) umgerechnet. Bezogen auf Glucose in Wasser entspricht ein CSB-Wert von 10 g L^{-1} einem Gehalt an oTS von $0,94 \text{ \% (g g}^{-1}\text{)}$ - also rund $1 \text{ \% (g g}^{-1}\text{)}$ - und ein TOC-Wert von 10 g L^{-1} einem Gehalt an oTS von $2,5 \text{ \% (g g}^{-1}\text{)}$.

Kläranlage

Kläranlagen mit biologischen Stufen behandeln in der Regel verdünnte Abwässer mit einer Belastung von bis zu 14 g L^{-1} (max. 40 g L^{-1}) CSB [ATV-1985]. Für Abwässer mit einem CSB von 10 g L^{-1} wird ein Entsorgungspreis von $0,3 \text{ € (kg CSB)}^{-1}$ und für geringer konzentrierte Abwässer mit einem CSB von 1 g L^{-1} ein Entsorgungspreis von $1 \text{ € (kg CSB)}^{-1}$ angesetzt [ATV-1985]. Andere Quellen nennen Kosten von $1 - 2,5 \text{ € (kg TOC)}^{-1}$ für suspendierte Feststoffe und organische Inhaltsstoffe, das entspricht für das gewählte Modellabwasser einem Entsorgungspreis von $0,38 - 0,95 \text{ € (kg CSB)}^{-1}$ [Luf-1999, Vog-2002]. Zur Abschätzung der Kosten für den Konzentrationsbereich $w_{\text{org}} = 1 - 4 \text{ \% (g g}^{-1}\text{)}$ wird vom niedrigsten Entsorgungspreis $0,3 \text{ € (kg CSB)}^{-1}$ ausgegangen.

Nassoxidation

Unter Nassoxidation versteht man den oxidativen Abbau von Abwasserinhaltsstoffen in flüssiger Phase mit Luft oder Sauerstoff unter Druck und bei erhöhter Temperatur. Typische Betriebsbedingungen liegen für die Niederdruckvariante bei $0,3 - 2 \text{ MPa}$ und $120 - 200 \text{ °C}$ und für die Hochdruckvariante bei 8 MPa und 280 °C . Der Niederdruckprozess wird allerdings nur als Vorbehandlungsschritt von biologisch schwer abbaubaren organischen Verbindungen vor der Einleitung in die Kläranlage eingesetzt. Diese werden in dem Niederdruckprozess partiell oxidiert und so einem biologischen Abbau zugänglich gemacht. Der vollständige oxidative Abbau organischer Substanzen benötigt im Allgemeinen Temperaturen über 200 °C . Eine Abwasserbehandlung mittels Nassoxidation wird üblicherweise bei hoch

belasteten Abwässern mit CSB-Werten von 10 - 700 g L⁻¹ eingesetzt [ATV-1985, Ull-1995]. Die Entsorgungskosten der Nassoxidation betragen 15 - 50 € m⁻³, wobei für das Hochdruckverfahren tendenziell die höheren Kosten und für das Niederdruckverfahren die niedrigeren Kosten anzusetzen sind [ATV-1985]. Typische Entsorgungskosten einer Niederdruck-Anlage werden mit 10 - 20 € m⁻³ bei 200 °C angegeben [Ull-2005]. Für den Vergleich mit den Kosten des SCWO-Verfahrens wird (konservativ) von 15 € m⁻³ ausgegangen. Setzt man für 1 m³ Abwasser eine Masse von ca. 1000 kg an, so ergeben sich damit überschlägig bei einem Abwasser mit einem oTS-Gehalt von 10 % (g g⁻¹) ein Entsorgungspreis von 150 € t⁻¹ (oTS) und bei einem Abwasser mit einem oTS-Gehalt von 1 % (g g⁻¹) ein Entsorgungspreis von 1500 € t⁻¹ (oTS).

Abwasserverbrennung

Bei der Abwasserverbrennung werden in der Gasphase in einer Flamme organische Abwasserinhaltsstoffe in Anwesenheit von Luftsauerstoff vollständig oxidiert zu Kohlendioxid und Wasser. Das Abwasser wird in speziellen Brennern mit überhitztem Dampf oder verdichteter Luft zerstäubt und homogen im Feuerungsraum verteilt. Die Verbrennungstemperatur beträgt üblicherweise 800 - 1200 °C. Der Wasseranteil des Abwassers wird als Ballast mitverdampft. Abwasserverbrennung ist somit sehr energieintensiv, erfordert meist den Einsatz von Zusatzbrennstoff und wird vorzugsweise für industrielle Prozessabwässer mit hoher Salzfracht oder biologisch schwer abbaubaren, toxischen Substanzen eingesetzt [ATV-1985, Röm-1999, Ull-1995]. Die Entsorgungskosten einer Abwasserverbrennung werden für Abwässer mit einem CSB von 10 g L⁻¹ mit 8 € (kg CSB)⁻¹ und für Abwässer mit einem CSB von 100 g L⁻¹ mit 0,3 € (kg CSB)⁻¹ angegeben. Bei höherem Gehalt an organischer Substanz nehmen die Kosten weiter ab: für 15 % (g g⁻¹) oTS sind 0,1 € (kg CSB)⁻¹, für 20 % (g g⁻¹) oTS sind 0,02 € (kg CSB)⁻¹ und für 30 % (g g⁻¹) oTS keine Entsorgungskosten zu zahlen [ATV-1985]. Diese Angaben entstammen einer Quelle aus dem Jahre 1985, seitdem sind die Entsorgungskosten aufgrund strengerer Emissionsauflagen tendenziell eher gestiegen.

Vergärung

In der Biomassevergärung werden bei Verweilzeiten von mehreren Tagen 50 - 90 % der organischen Inhaltsstoffe anaerob abgebaut. Lignin kann nicht abgebaut werden. Der Energieinhalt des abgebauten organischen Materials findet sich zu 90 % im Produktgas (hauptsächlich Methan und CO_2) wieder, 10 % entfallen auf die Bakterienkulturen. Die in der anaeroben Gärung verwendeten Bakterien stellen bezüglich pH -Wert und Gehalt bestimmter Hemmstoffe restriktive Anforderungen an den Feed. Für die Vergärung muss die Biomasse gegebenenfalls vorbehandelt und ein bestimmtes Nährstoffverhältnis eingestellt werden. Der flüssige oder feste Gäraustrag wird in der Regel nach mechanischer Entwässerung als Dünger auf Felder ausgebracht. Liegt eine unzulässig hohe Belastung mit Schadstoffen vor, wird eine Nachbehandlung des vergorenen Materials erforderlich [Kal-2001, Kru-2006]. Als Kosten typischer Vergärungsanlagen werden von *Leible et al.* bezogen auf die Feuchtmasse (FM) 80 € t^{-1} und 115 € t^{-1} für kommunalen Bioabfall angegeben [Lei-2003]. Bei 30 % (g g^{-1}) bzw. 22 % (g g^{-1}) organischer Substanz folgen Entsorgungskosten von 270 bzw. 520 € t^{-1} (oTS). Von *Kruse* werden als Entsorgungskosten für Klärschlamm bezogen auf die Trockenmasse (TM) 200 € t^{-1} genannt [Kru-2006]. Nach Kapitel 3.3 besteht die Trockenmasse von Klärschlamm aus mindestens 20 % (g g^{-1}) anorganischen Bestandteilen. Daraus folgt ein Entsorgungspreis von mindestens 250 € t^{-1} (oTS).

Gegenüberstellung der Verfahren

Ein Vergleich der Entsorgungskosten der diskutierten Verfahren zeigt in Tabelle 9.7 einen möglichen Einsatz des SCWO-Verfahrens für Konzentrationen von mindestens 3 % (g g^{-1}) an organischen Inhaltsstoffen im Zulauf. Niedrigere Konzentrationen als 3 % (g g^{-1}) können kostengünstiger über die Kläranlage entsorgt werden. Liegen organische Stoffe ungelöst bzw. als Feststoffe vor, so sind höhere Feedkonzentrationen als 10 - 15 % (g g^{-1}) nicht pumpbar [Ull-1995]. Für gelöste organische Stoffe können auch höhere Feedkonzentrationen gepumpt und in einem SCWO-Verfahren oxidiert werden.

9.2 Vergleich mit konventionellen Entsorgungsverfahren

Tabelle 9.7: Entsorgungskosten der diskutierten Verfahren bei verschiedenen Massenanteilen an organischer Substanz. ¹⁾zu hoch konzentriert für Behandlung in der Kläranlage, k.A.: keine Angaben, tendenziell ist wegen steigender Wasserfracht und damit steigender Fermentergröße von einem Kostenanstieg mit zunehmender Substratverdünnung auszugehen.

Verfahren	für 1 % (g g ⁻¹) / € t ⁻¹ (oTS)	für 3 % (g g ⁻¹) / € t ⁻¹ (oTS)	für 5 % (g g ⁻¹) / € t ⁻¹ (oTS)	für 10 % (g g ⁻¹) / € t ⁻¹ (oTS)
Kläranlage	320	320	¹⁾	¹⁾
Nassoxidation	1500	500	300	150
Verbrennung	8600	2300	1000	320
Vergärung	k.A.	k.A.	k.A.	250
SCWO mit O ₂ fl. und DE	830	280	170	70

Wie im Anhang H ausgeführt, rentiert sich die Errichtung eines Luftzerlegers am Standort für eine SCWO-Anlage alleine nicht. Besteht die Möglichkeit, flüssigen Sauerstoff „on site“ aus einem bereits für andere Betriebe vorhandenen Luftzerleger zu beziehen, so verbilligt sich der Preis für flüssigen Sauerstoff von 0,09 bzw. 0,075 € kg⁻¹ (je nach Abnahmemenge, siehe Anhang H) auf etwa 0,04 € kg⁻¹ [Vog-2005]. Die Entsorgungskosten für 10 t h⁻¹ Zulauf mit 10 % (g g⁻¹) organischer Substanz senken sich dementsprechend auf 31 € t⁻¹ (oTS).

Eine höhere energetische Effizienz und damit weitere Senkung der Entsorgungskosten lässt sich prinzipiell über eine zusätzliche Nutzung der Druckenergie beim Entspannen erreichen. Bei wenig korrosivem Reaktorausstrag kann die Drossel durch eine hydraulische Turbine (z. B. eine „rückwärts“ geschaltete Kreiselpumpe aus Edelstahl) ersetzt werden. Die freiwerdende mechanische Leistung kann zum teilweisen Antrieb der Pumpen von Zulauf und flüssigem Sauerstoff herangezogen werden. Eine praktische Realisierung mittels Kreiselpumpe wird von dem Pumpenhersteller Firma Pleuger Worthington allerdings aufgrund des geringen Durchflusses von umgerechnet 2,8 L s⁻¹ bei gleichzeitig hohem Druckgefälle als problematisch und vermutlich unwirtschaftlich betrachtet [Ple-2005]. Das technische Konzept einer geeigneten hydraulischen Turbine ist somit zur Zeit noch unklar.

Der Antransport von zusätzlicher Biomasse zur Kapazitätserhöhung verbietet sich vor allem bei hohem Feuchtegehalt der Biomasse, da Wasser als Ballast wirkt. So werden etwa die Transportkosten für Gülle mit 6,5 % (g g⁻¹) organischer Substanz für 10 km auf 85 € t⁻¹(oTS) beziffert [Lei-2003].

9.3 Feedanforderungen

Die oben beschriebenen Entsorgungskosten einer SCWO-Anlage gehen von praxisnahen günstigen Bedingungen aus und beziehen sich auf einen Eco-Wärmetauscher aus Edelstahl. Ein solcher Wärmetauscher ist allerdings nach der in Kapitel 3.2 geschilderten Korrosionsproblematik nur für einen Biomasse-Feed ohne anorganische Säuren oder Salze und ohne organische Heteroatome, aus denen im Reaktor Säuren oder Salze gebildet würden, möglich. Denkbar ist damit nur eine Behandlung von ausgewählten Abwässern der Lebensmittel- oder Naturstoffindustrie, die zuvor entsprechende Aufarbeitungs- und Reinigungsschritte durchlaufen haben. Sobald feste Biomassepartikel und somit ganze Zellen vorhanden sind, ist auch eine entsprechende Salzbeladung zu erwarten. In Tabelle 9.8 ist exemplarisch die Elementarzusammensetzung für Stroh aufgeschlüsselt. Die Firmen Lurgi und Heatric weisen zudem für Edelstahl auf mögliche Festigkeitsprobleme hin und empfehlen einen Werkstoff höherer Warmfestigkeit oder einen Betrieb bei niedrigerem Prozessdruck oder niedrigerer Temperatur [Hea-2005b, Lur-2005].

Tabelle 9.8: Elementarbestandteile für Stroh [Kal-2001]. TM: bezogen auf die Trockenmasse.

Element	% (g g ⁻¹) TM
C	42-48
H	5,1-6,0
O	39-44
N	0,4-1,1
K	0,8-5,0
Ca	0,3-1,9
Mg	0,05-0,22
Zn	0,001-0,006
P	0,08-0,25
S	0,06-0,27
Cl	0,2-0,8

Im praktischen Einsatz des Prozesses bzw. für einen Biomasse-Feed mit einzelnen anorganische Säuren oder Salzen oder organischen Heteroatomen sollte der Wärmetauscher aus einem entsprechend korrosionsstabilen und hochwarmfesten Material gefertigt werden. Investitionskosten-Abschätzungen (siehe Anhang H) der Firma Lurgi für einen konventionellen Rohrbündelwärmetauscher aus Inconel 625 und der Firma Heatric für einen Heatric-Wärmetauscher aus Inconel 617 ergeben eine deutliche Verteuerung der Entsorgungskosten.

Für den Sonderfall eines homogenen Zulaufs ohne feste Biomassepartikel und mit geringer Salzfracht kann ein Heatric-Wärmetauscher (Investitionskosten: ca. 1,1 Mio. €) eingesetzt werden und die Entsorgungskosten steigen für 10 % (g g^{-1}) organische Substanz auf 99 € t^{-1} (oTS). Die Entsorgungskosten bei anderen Massenanteilen an organischer Substanz finden sich im Anhang H. Der mögliche Einsatzbereich liegt bei 4 - 17 % (g g^{-1}) oTS im Zulauf. Ist kostengünstiger flüssiger Sauerstoff „on site“ verfügbar, erscheint auch bei über 20 % (g g^{-1}) organischer Substanz ein SCWO-Verfahren wirtschaftlich.

Für einen heterogenen Feed mit festen Biomassepartikeln findet der konventionelle Rohr-bündelwärmetauscher Einsatz. Die beträchtlichen Investitionskosten des Wärmetauschers von ca. 5,2 Mio. € verdeutlichen die wichtige Rolle des Wärmetauscherdesigns für den Gesamtprozess. Die Entsorgungskosten steigen für 10 % (g g^{-1}) organische Substanz auf 245 € t^{-1} (oTS) bzw. bei flüssigem Sauerstoff „on site“ auf 205 € t^{-1} (oTS) und liegen somit über den Entsorgungskosten der Nassoxidation von 150 € t^{-1} (oTS). Dem könnte Abhilfe geschaffen werden über das Zulassen einer höheren Endgrädigkeit von 100 °C für den Eco-Wärmetauscher und damit verbunden einer geringeren erforderlichen Wärmetauschfläche. Da nach Angaben der Firma Lurgi im konkreten Fall die Materialkosten 75 % des Wärmetauscherpreises ausmachen, würden sich die Investitionskosten deutlich verringern [Lur-2005]. Andererseits zieht aber eine höhere Grädigkeit auch eine geringere Dampfproduktion nach sich, da der Reaktorzulauf entsprechend mehr aufgeheizt werden muss. Hier besteht noch Optimierungsbedarf. Zu ermitteln wäre die Grädigkeit, bei der minimale Entsorgungskosten erzielt werden. Zur Abschätzung des Optimierungspotentials wurden (im Sinne eines günstigen („best case“-) Szenarios) die Investitionskosten des Heatric-Wärmetauschers (siehe Anhang H) in den nachfolgenden Betrachtungen des Einsatzgebietes verschiedener Abfall-Biomassen auch für einen heterogenen Feed angenommen.

Es ist einschränkend festzustellen, dass zur Zeit noch kein universell korrosionsstabiles Wärmetauschermaterial für den SCWO-Prozess mit Biomasse gefunden ist. So enthält z. B. Stroh derart viel Chlor, Schwefel und Phosphor (siehe Tabelle 9.8), dass gleichzeitig hohe Konzentrationen an Cl^- , SO_4^{2-} und PO_4^{3-} bei vermutlich sauren Bedingungen auftreten (siehe Anhang I). Ein Blick in Kapitel 3.2 zeigt aber, dass bekannte Materialien in Sauerstoffanwesenheit jeweils nur bei bestimmten Mineralsäuren, Temperaturen und Drücken eine

ausreichende Korrosionsresistenz aufweisen. Eine Neutralisation des Reaktorausstrags oder eine zuvor erwähnte Feedkonditionierung über Auswaschen von Salzen könnten hier möglicherweise Abhilfe schaffen, sind aber noch nicht ausreichend untersucht und mit höheren Prozesskosten verbunden.

Die in Kapitel 3.3 aufgeführten Abfall-Biomassen sind abschließend genauer betrachtet:

- die landwirtschaftlichen Abfälle Gülle und Mist unterliegen zur Zeit - anders als kommunale oder industrielle Abfall-Biomasse oder Abwässer - keinen gesetzlichen Behandlungsaufgaben und werden meist direkt auf die Felder ausgebracht [Kal-2001]. Es besteht kein Entsorgungsinteresse seitens der landwirtschaftlichen Betriebe und eine Behandlung via SCWO-Anlage ist vom finanziellen Standpunkt ähnlich der Vergärung uninteressant.
- feste landwirtschaftliche, forstwirtschaftliche, kommunale und industrielle Abfälle (z. B. Stroh, Holz, Gemüsereste und Schlachthofabfälle) müssen erst zerkleinert und mit Wasser auf ca. 10 % (g g^{-1}) Trockenmasse verdünnt werden. Nach Abschätzungen in Anhang H lässt sich mit dem SCWO-Prozess nur feste Biomasse mit mehr als 82 % (g g^{-1}) Wasseranteil wirtschaftlich entsorgen. Bei geringerem Feuchtegehalt bietet sich nach den vorliegenden Daten eine konventionelle Verbrennung der Biomasse an.
- Klärschlamm wurde nach Literaturangaben schon erfolgreich in SCWO-Anlagen behandelt [Hod-2004]. Dies ist erstaunlich, da angesichts des in Kapitel 3.3 erwähnten hohen Gehalts an anorganischen Stoffen massive Komplikationen durch Salzausfall und Korrosion zu erwarten sind. Möglicherweise handelte es sich um sehr kurze Testläufe mit Klärschlamm oder es wurde ein Schlamm mit geringem Salzgehalt gewählt. Ein Einsatz des SCWO-Verfahrens zur generellen Entsorgung von Klärschlamm erscheint zum gegenwärtigen Zeitpunkt nicht möglich.

- organisch hoch belastete Industrieabwässer und „halbflüssige“ Substrate (z. B. Schlemphen) sind prinzipiell über eine SCWO-Anlage energetisch nutzbar. Hierzu ist eine separate Erfassung vor Ort erforderlich, zur Zeit werden konzentrierte flüssige Biomasse-Abfälle noch oft mit geringer belasteten Abwässern verdünnt und in die Kanalisation eingeleitet [Kal-2001].

Eine energetische Nutzung von feuchter Biomasse via Totaloxidation in überkritischem Wasser ist somit zum gegenwärtigen Zeitpunkt nur für wenige, ausgewählte Abfall-Biomassen technisch realisierbar und nur bei hohem Entsorgungsinteresse - ausgedrückt im Preis, den der Abfallproduzent bereit ist, für eine Entsorgung zu zahlen - wirtschaftlich sinnvoll. In Biomasse enthaltene Salze oder organische Inhaltsstoffe mit Heteroatomen führen zu starker Korrosion und sind noch nicht beherrschbar. Hier sind weitere Anstrengungen zur Entwicklung eines korrosionsstabilen Werkstoffs notwendig. Aber selbst dann ist das Anwendungsgebiet auf feuchte Abfälle mit weniger als 18 % (g g^{-1}) Feststoffanteil beschränkt. Eine energetische Nutzung von Holz und schnellwachsenden Energiepflanzen durch den SCWO-Prozess erscheint unrentabel.

10 Zusammenfassung und Ausblick

Biomasse stellt einen CO₂-neutralen und erneuerbaren, aber im Allgemeinen auch stark wasserhaltigen Brennstoff dar. Im Gegensatz zur konventionellen Verbrennung in der Gasphase stört bei einer Verbrennung der Biomasse in überkritischem Wasser die Brennstofffeuchtigkeit nicht, sie bildet sogar das Reaktionsmedium. Die Motivation der vorliegenden Arbeit war es, wissenschaftliche Grundlagen für ein solches Verfahren zur Totaloxidation von Biomasse in überkritischem Wasser zu erarbeiten.

Es wurde das **Reaktionsverhalten von Biomasse-Modellsubstanzen** in heißem Hochdruckwasser mit und ohne Sauerstoff bei verschiedenen Temperaturen (250 - 480 °C), Verweilzeiten (2 - 40 s), Drücken (24 - 35 MPa) und Konzentrationen (0,2 - 2 % (g g⁻¹) organisches Edukt) untersucht. Dabei wurde Glucose als Modellsubstanz für cellulosehaltige Biomasse und die beiden Aminosäuren Glycin und Alanin als Modellsubstanzen für proteinhaltige Biomasse gewählt. Auf Basis der durchgeführten Experimente konnten Reaktionsnetzwerke formuliert, mögliche Mechanismen von einzelnen Reaktionsschritten diskutiert und globale Beschreibungen der Reaktionskinetik ermittelt werden.

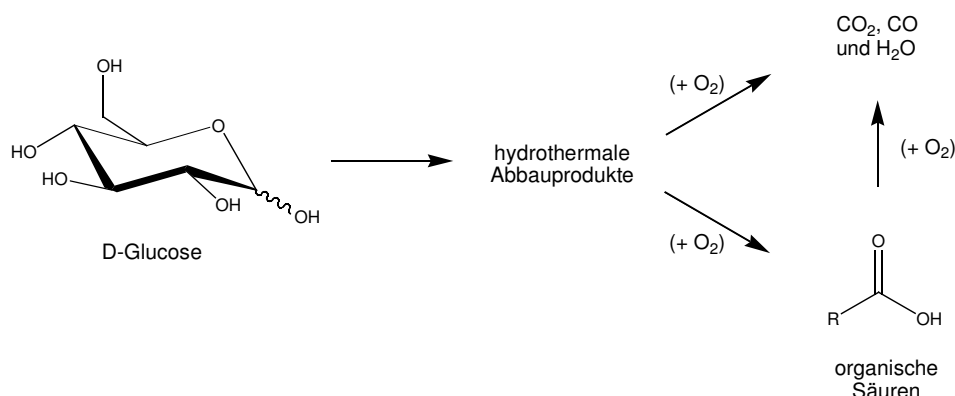
- **Hydrothormaler Glucoseabbau**

Glucose zerfällt in heißem Hochdruckwasser schon bei unterkritischen Bedingungen rasch zu einer Vielzahl von Abbauprodukten. Hauptprodukte sind im experimentell untersuchten Bereich 5-Hydroxymethylfurfural (5-HMF) und Glykolaldehyd, wobei 5-HMF bevorzugt bei niedrigen Temperaturen ($T < 325$ °C) gebildet wird und Glykolaldehyd eher bei hohen Temperaturen. Der hydrothermale Abbau von Glucose konnte bei 250 - 420 °C mit einer

Kinetik erster Ordnung beschrieben werden. Es ergab sich eine Aktivierungsenergie von 130 kJ mol^{-1} und ein präexponentieller Faktor von $1,25 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$. In Übereinstimmung mit einem kinetischen Ansatz erster Ordnung hat eine Verdopplung der Glucosekonzentration keinen Einfluss auf den Umsatz. Auch die Produktausbeuten ändern sich nicht.

• Oxidativer Glucoseabbau

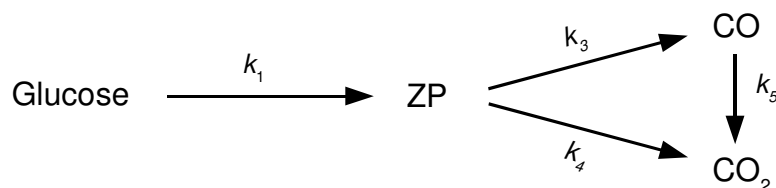
Es konnte gezeigt werden, dass bei Sauerstoffanwesenheit (stöchiometrisch bzgl. der Totaloxidation zu CO_2 und H_2O) Glucose in unterkritischem Wasser zunächst rein hydrothermal zu den entsprechenden Zwischenprodukten (hauptsächlich 5-HMF und Glykolaldehyd) reagiert und erst diese mit Sauerstoff zu CO , CO_2 , H_2O und organischen Säuren wie Bernstein-, Glykol-, Essig- und Ameisensäure reagieren. Die organischen Säuren werden nachfolgend ebenfalls zu CO , CO_2 und H_2O oxidiert. Gebildetes CO reagiert nur langsam mit Sauerstoff zu CO_2 .



Am Beispiel von Zinksulfat wurde für Glucose der Einfluss eines Salzzusatzes überprüft. Sowohl mit als auch ohne Sauerstoff beschleunigt die Zugabe von geringen Mengen (jeweils $1/25$ des Massenanteils an Glucose) ZnSO_4 deutlich den Glucoseabbau und katalysiert die Bildung von Milchsäure. In Sauerstoffanwesenheit steigen zudem die Ausbeuten an CO_2 , Essigsäure und Glykolsäure beachtlich.

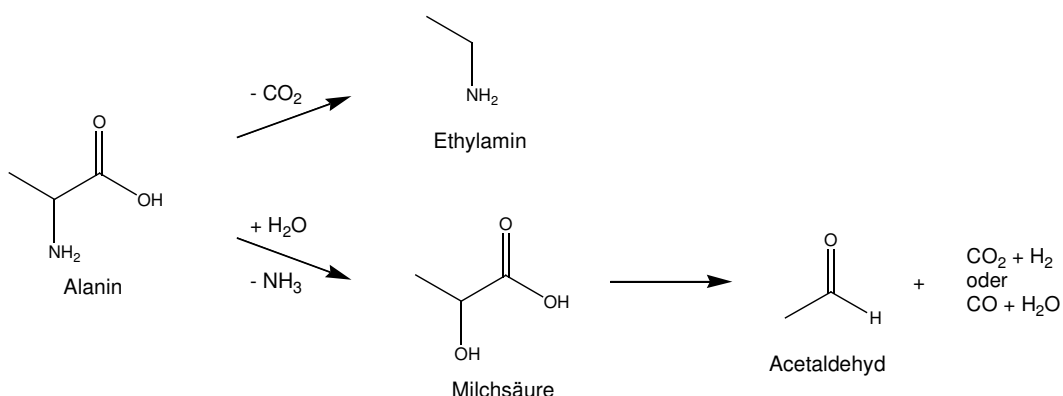
Die Reaktionsgeschwindigkeiten des Abbaus von Glucose, des Verbrauchs von Sauerstoff sowie der Bildung von CO und CO_2 konnten durch globalkinetische Modelle für den untersuchten Temperatur-, Druck-, Konzentrations- und Verweilzeitbereich bestimmt werden.

Für die Bildung von CO und CO₂ wurde das nachfolgende, stark vereinfachte Modell angenommen (ZP = Zwischenprodukte).



• Hydrothormaler Alaninabbau

In heißem Hochdruckwasser wird Alanin in einer Parallelreaktion sowohl zu Ethylamin decarboxyliert als auch zu Milchsäure desaminiert. Bei 400 °C und 16 s Verweilzeit wird ein vollständiger Umsatz an Alanin erreicht. Ethylamin zeigt refraktäres Verhalten und ist selbst bei 450 °C (Verweilzeit ca. 10 s) in überkritischem Wasser noch stabil. Als Folgeprodukte der Milchsäure entstehen vor allem Acetaldehyd und wenig Propionsäure.

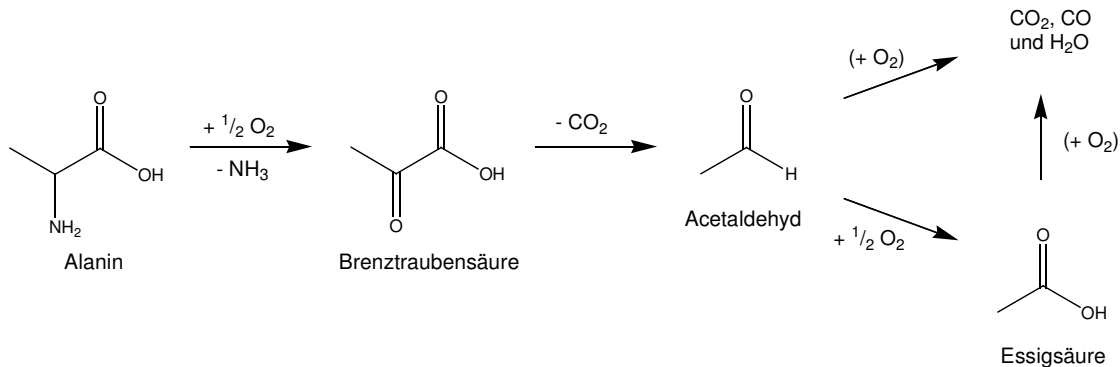


Verweilzeitvariationen bei 300 - 400 °C ergaben für die Kinetik des Alaninabbaus mit einem Ansatz der Ordnung 0,47 eine Aktivierungsenergie von 160 kJ mol⁻¹ und einen präexponentiellen Faktor von 3,6·10¹¹ mol^{0,53} L^{-0,53} s⁻¹. Durch eine Verdopplung der Eduktkonzentration werden deutlich höhere Alaninumsätze und Ethylaminausbeuten erhalten.

• Oxidativer Alaninabbau

Bei Sauerstoffanwesenheit (stöchiometrisch bzgl. der Totaloxidation zu CO₂, H₂O und N₂) wird der Alaninabbau stark beschleunigt. Als kohlenstoffhaltige Reaktionsprodukte finden sich im untersuchten Verweilzeitbereich bei unterkritischen Temperaturen ($T < 374$ °C) vor allem CO₂, Essigsäure und Acetaldehyd. Unter überkritischen Bedingungen erfolgt haupt-

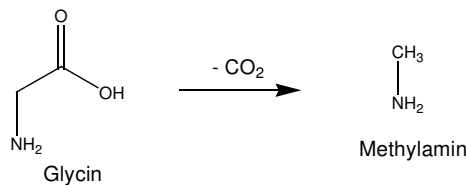
sächlich Abbau zu CO_2 und CO . Vermutlich verläuft die Oxidation von Alanin über den nachfolgenden Hauptreaktionsweg.



Freigesetztes NH_3 verbleibt in Form von NH_4^+ -Ionen in dem flüssigen Reaktorausstrag. Eine Verdopplung der Eduktkonzentration bewirkt deutliche höhere Alaninumsätze, erhöht die Ausbeuten an CO_2 und Essigsäure und senkt die Ausbeute an CO .

• Hydrothormaler Glycinabbau

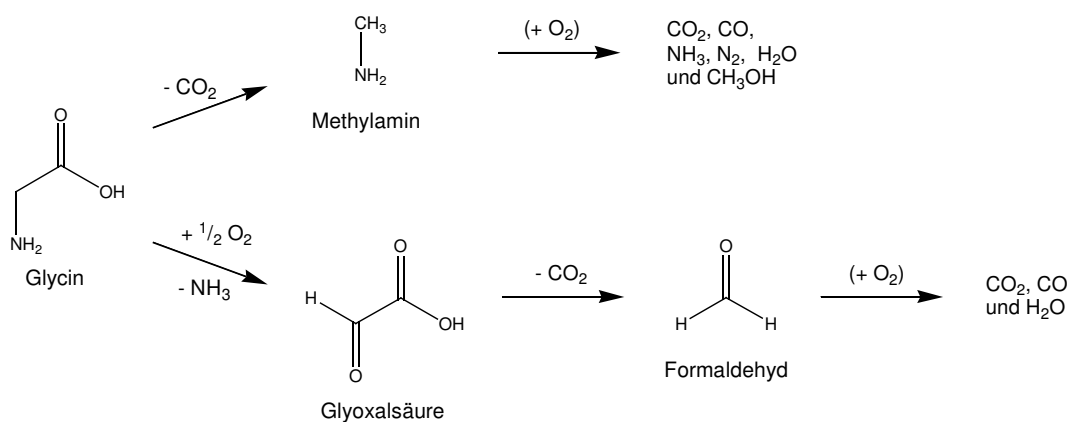
Glycin reagiert in heißem Hochdruckwasser schon bei unterkritischen Bedingungen rasch über Decarboxylierung zu Methylamin. Desaminierung zu Glykolsäure findet nur in geringem Umfang statt. Daneben dimerisiert in geringem Maße Glycin zu Diketopiperazin und Glykolsäure reagiert weiter zu Formaldehyd. Ähnlich wie bei Ethylamin in den hydrothermalen Alaninversuchen ist auch Methylamin in überkritischem Wasser bis zur höchsten untersuchten Temperatur von $450\text{ }^\circ\text{C}$ (Verweilzeit 9 s) stabil. Der Glycinabbau lässt sich bei $300 - 400\text{ }^\circ\text{C}$ über eine globale Kinetik der Ordnung 0,78 mit dem präexponentiellen Faktor $1,4 \cdot 10^{12}\text{ mol}^{0,22}\text{ L}^{-0,22}\text{ s}^{-1}$ und einer Aktivierungsenergie von 156 kJ mol^{-1} beschreiben.



• Oxidativer Glycinabbau

Auch der Abbau von Glycin wird durch Sauerstoffgegenwart beschleunigt. Hauptprodukte sind neben NH_3 bei unterkritischen Temperaturen CO_2 und Methylamin und bei über-

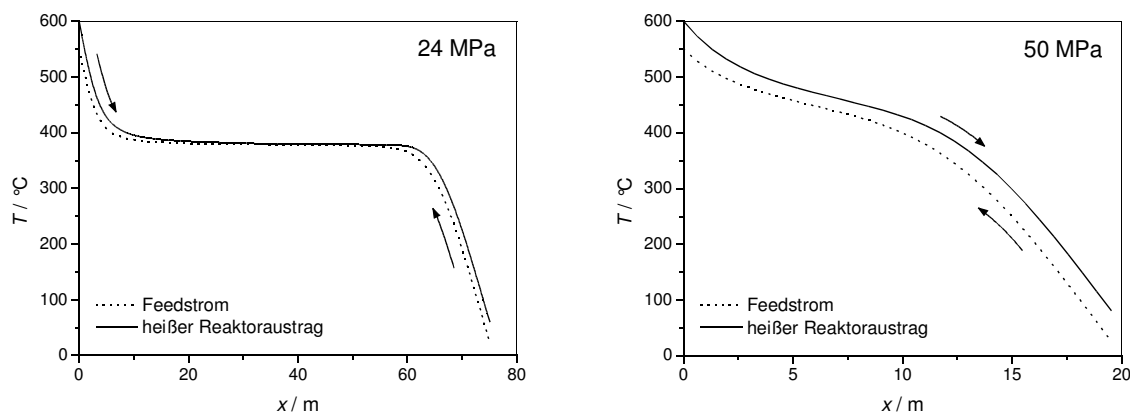
kritischen Temperaturen CO_2 und CO . Die Oxidation von Glycin in heißem Hochdruckwasser scheint über die nachfolgend dargestellten zwei Hauptwege zu verlaufen.



Insgesamt lässt sich feststellen, dass die organischen Edukte Glucose, Alanin und Glycin in heißem Hochdruckwasser im untersuchten Verweilzeitbereich schon bei unterkritischen Bedingungen praktisch vollständig zu niedermolekularen Stoffen zerfallen. Viele dieser niedermolekularen Abbauprodukte sind relativ stabil und reagieren auch bei überkritischen Temperaturen nur langsam mit Sauerstoff. Eine vollständige Oxidation der Modellsubstanzen zu CO_2 , H_2O und N_2 konnte in überkritischem Wasser selbst bei 450°C (Aminosäuren) bzw. 480°C (Glucose) im untersuchten Zeitfenster $< 10\text{ s}$ nicht erreicht werden. Zur vollständigen Verbrennung werden höhere Temperaturen oder deutlich längere Verweilzeiten benötigt. Ein signifikanter Einfluss des Reaktionsdrucks auf Umsatz oder Produktausbeuten konnte bei unterkritischen Temperaturen bei keiner der untersuchten Modellsubstanzen festgestellt werden.

Die obere Betriebstemperatur der verwendeten Differentialkreislaufreaktoranlage liegt bei 480°C . Um in Zukunft Hochtemperaturversuche bis 600°C durchführen zu können, sollte die Vorheizung des Wasserstoffperoxidstroms über ein flüssiges Salz ersetzt werden durch eine Sand-Wirbelschicht, welche von anderen Arbeitsgruppen bereits erfolgreich eingesetzt wurde [Abe-2000, Tes-1999]. Dann sollte - unter Inkaufnahme einer teilweisen Vorreaktion - der Strom der organischen Eduktlösung ebenfalls vorgeheizt werden.

Als wichtiger Bestandteil eines SCWO-Prozesses³² zur Totaloxidation von Biomasse wurde der **Eco-Wärmetauscher** betrachtet. Der Feed sollte zum einen energetisch effizient bzw. mit geringer Grädigkeit aufgeheizt werden, zum anderen sollte das Aufheizen möglichst schnell geschehen, damit Fouling durch die beim Aufheizen gebildeten polymeren Nebenprodukte (sog. Braunprodukte) vermieden wird. Weiterhin sollte einerseits die Strömungsgeschwindigkeit hoch genug sein, um Fouling-Ablagerungen zu verhindern; andererseits wächst der Druckverlust über den Wärmetauscher mit der Strömungsgeschwindigkeit quadratisch an. Zudem zieht eine hohe Strömungsgeschwindigkeit auch eine hohe Rohrlänge des Rohrbündels nach sich. Kleine Rohr- bzw. Kanaldurchmesser verbessern den Wärmeübergang, verstopfen aber auch leichter und erhöhen die Rohr- bzw. Kanalanzahl quadratisch. Um diese gegenläufigen Zielvorgaben umzusetzen, wurden für verschiedene Prozessdrücke und Wärmetauschergeometrien **Simulationsrechnungen** der Fluidströmung, des Wärmeübergangs und der hydrothermalen Reaktion von Glucose zu Braunprodukten vorgenommen.



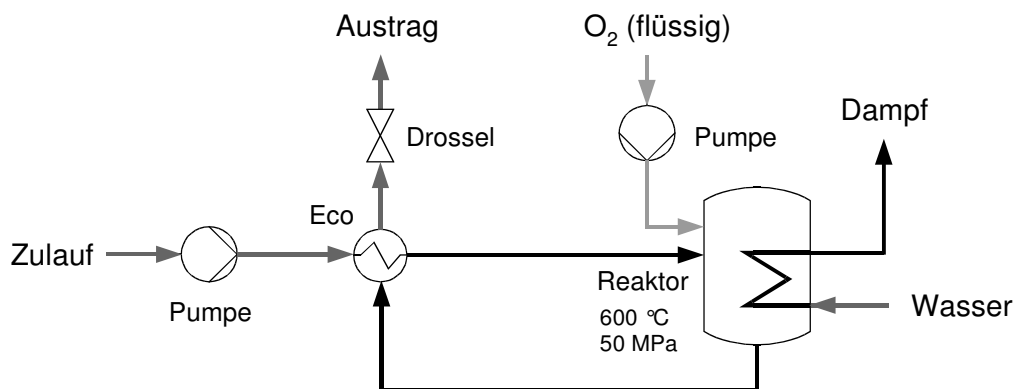
Aus dem Verlauf der Wärmekapazität des Wassers als Funktion von Druck und Temperatur ergab sich die Forderung nach Erhöhung des Prozessdrucks auf 50 MPa. Wie Berechnungen zeigten, zieht ein Prozessdruck von 24 MPa eine hohe Wärmetauscherlänge und unerwünschtes langsames Aufheizen nach sich.

Nach der durchgeführten **Designoptimierung** erscheint es nicht möglich, den Feed bei technisch sinnvollen Werten für die Rohrbündelgeometrie (bzw. Kanalgeometrie) schnell genug aufzuheizen. Die Modellsubstanz Glucose reagiert im Wärmetauscher rasch und

³² SCWO: Supercritical Water Oxidation (Oxidation in überkritischem Wasser), siehe Kapitel 3.2.

vollständig ab und es ist mit signifikanter Braunproduktbildung zu rechnen. Je nach Szenario ergeben sich für die Länge des Rohrbündels mit 15 - 80 m sehr hohe Werte. Des Weiteren begrenzen Druckverlust und Rohrlänge die Strömungsgeschwindigkeit und Fouling-Ablagerungen an den Wänden durch ausfallendes Salz oder Braunprodukte können nicht ausgeschlossen werden. Endgültige Aussagen lassen sich jedoch erst nach weitergehenden Untersuchungen treffen. Die wirklichkeitsgetreue Modellierung des Eco-Wärmetauschers unter Berücksichtigung von ablaufenden Reaktionen und Feststoffbildung durch Braunprodukte oder Salzausfall ist ein schwieriges Unterfangen. Strömungsmechanik, Wärmetransport, chemische Reaktionen, Phasenverhalten (Salzausfall) und Fouling sind eng aneinander gekoppelt, so dass Vereinfachungen mit Vorsicht zu betrachten sind. Weiterhin mangelt es an thermo-physikalischen Daten für reale Feedinhaltsstoffe. Die Viskosität realer Biomassefeeds bei verschiedenen Temperaturen und Drücken, das Phasenverhalten von Salzen in Anwesenheit anderer Salze und die Werkstoffkorrosion in Abhängigkeit von der Konzentration einzelner Säuren oder Salze sind bisher unzureichend untersucht. Eine Auslegung des Wärmetauschers ist somit nur bedingt durch Simulationsberechnungen möglich und muss sich auf weitere Experimente an vereinfachten Konfigurationen wie einzelnen Wärmetauscherrohren stützen.

Die **Verfahrensmachbarkeit** einer energetischen Nutzung von feuchter Biomasse durch Totaloxidation in überkritischem Wasser wurde für vier verschiedene Prozessvarianten betrachtet. Eine Bilanzierung der energetischen Effizienz und Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen identifizierten eine Oxidation mit flüssigem Sauerstoff und Prozessdampferzeugung als geeignete Variante.



Ein Vergleich mit den Entsorgungskosten von konventionellen Biomasse-Entsorgungsverfahren zeigt bei optimalen Rahmenbedingungen ein potenzielles Einsatzgebiet für Abfall-Biomasse mit 3 - 17 % (g g^{-1}) organischer Substanz. Zur Gewährleistung der Pumpbarkeit müssen für eine Entsorgung in einer solchen SCWO-Anlage feste Abfall-Biomassen fein zerkleinert und mit Wasser auf ca. 10 % (g g^{-1}) Feststoffanteil verdünnt werden. Ab 18 % (g g^{-1}) Massenanteil an organischer Substanz bietet sich für feste Biomasse eine konventionelle Verbrennung an. Eine energetische Verwertung von Holz oder schnellwachsenden Energiepflanzen durch Totaloxidation in überkritischem Wasser rechnet sich nicht. Für den Sonderfall hochkonzentrierter flüssiger Abfall-Biomasse muss keine Verdünnung mit Wasser erfolgen, ein Einsatz des SCWO-Verfahrens erscheint besonders geeignet und sollte - kostengünstigen Sauerstoffbezug „on site“ vorausgesetzt - auch bei über 20 % (g g^{-1}) organischer Substanz wirtschaftlich sein.

Eine genauere Betrachtung einzelner Abfall-Biomassen verdeutlicht, dass zur Zeit eine Entsorgung über ein SCWO-Verfahren nur eine „Nischenlösung“ für ausgewählte Abfall-Biomassen mit hohem Entsorgungsinteresse wie etwa organisch hoch belastete Abwässer der Lebensmittelindustrie darstellen kann. Der aktuelle Stand von Forschung und Technik erlaubt nur das Behandeln von einem Zulauf mit geringen Mengen an Säure, anorganischen Salzen und organischen Verbindungen mit Heteroatomen (z. B. Aminosäuren). Hier sind vor allem auf dem Gebiet der Suche und Entwicklung von Werkstoffen für den Eco-Wärmetauscher oder den Reaktor noch weitere Anstrengungen nötig.

Diese Arbeit bildet die Basis für die Auslegung eines Prozesses zur Totaloxidation von Biomasse in überkritischem Wasser, indem sowohl das Verständnis der zugrunde liegenden chemischen Reaktionen als auch verfahrenstechnische Aspekte betrachtet wurden. Davon ausgehend können nun weitere Schritte unternommen werden, um einen möglichen Beitrag zu einer langfristig angestrebten CO_2 -neutralen Energieversorgung zu leisten.

11 Literatur

- [Abe-2000] J. Abeln, M. Kluth, G. Petrich, H. Schmieder, Waste Treatment by SCWO Using a Pipe and a Transpiring Wall Reactor, *Proceedings of the Joint ISHR & ICSTR, Kochi, Japan, July 25-28*, **2000**, 191-194.
- [Abe-2001] J. Abeln, M. Kluth, G. Petrich, H. Schmieder, Supercritical Water Oxidation (SCWO): A Process for the Treatment of Industrial Waste Effluents, *High Pressure Res.* **2001**, 20, 537-547.
- [Ala-2002] D. K. Alargov, S. Deguchi, K. Tsujii, K. Horikoshi, Reaction Behaviours of Glycine under Super- and Subcritical Water Conditions, *Origins of Life and Evolution in the Biosphere* **2002**, 32(1), 1-12.
- [Alb-1986] K. Albert, Crosslinking of Gelatine with Formaldehyde, *Z. Naturforsch. B Anorg. Chem. Org. Chem.* **1986**, 41(3), 351-358.
- [Ald-1993] C. J. Pouchert, J. Behnke, *The Aldrich Library of ¹³C and ¹H FT-NMR Spectra, Ed. 1*, Aldrich Chemical Company, Inc., **1993**.
- [Ami-1975] S. Amin, R. C. Reid, M. Modell, Reforming and Decomposition of Glucose in an Aqueous Phase, *Intersociety Conference on Environmental Systems*, San Francisco, CA, 1975, The American Society of Mechanical Engineers (ASME), New York, **1975**, ASME Paper No. 75-ENAS-21, 8.
- [Ant-1983] M. J. Antal, Biomass Pyrolysis: A Review of the Literature. Part 1 - Carbohydrate Pyrolysis, *Adv. Solar Energy* **1983**, 1, 61.
- [Ant-1987] M. J. Antal, A. Brittain, C. De Almeida, S. Ramayya, J. C. Roy in *Supercritical Fluids*, ACS Symposium Series 329, Washington DC, **1987**, 7, 77-86.
- [Ant-1990a] M. J. Antal, W. S. L. Mok, G. N. Richards, Mechanism of the Formation of 5-(Hydroxymethyl)-2-Furaldehyde from D-Fructose and Sucrose, *Carbohydr. Res.* **1990**, 199, 91-109.

- [Ant-1990b] M. J. Antal, W. S. L. Mok, G. N. Richards, Four-Carbon Model Compounds for the Reaction of Sugar in Water at High Temperatures, *Carbohydr. Res.* **1990**, *199*, 111-115.
- [Ant-1991] M. J. Antal, T. Leesomboon, W. S. Mok, G. N. Richards, Kinetic Studies of the Reactions of Ketoses and Aldoses in Water at High Temperature. 3. Mechanism of Formation of 2-Furaldehyde from D-Xylose, *Carbohydr. Res.* **1991**, *217*, 71-85.
- [Ant-1994] M. J. Antal, S. Manarungson, W. S. L. Mok, Hydrogen Production by Steam Reforming Glucose in Supercritical Water, *Adv. In Thermochem. Biomass Convers.* (Ed.: A. V. Bridgewater), Conference, **1994**, 1367-1377.
- [Ant-2000] M. J. Antal, S. G. Allen, D. Schulman, X. Xu, R. J. Divilio, Biomass Gasification in Supercritical Water, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2000**, *39*, 4040-4053.
- [Arm-1994] F. J. Armellini, J. W. Tester, G. T. Hong, Precipitation of Sodium Chloride and Sodium Sulfate in Water from Sub- to Supercritical Conditions: 150 to 550 °C, 100 to 300 bar, *J. Supercrit. Fluids* **1994**, *7*, 147-158.
- [Atk-1990] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, 2. korr. Nachdruck d. 1. Auflage, VCH, Weinheim, **1990**, 92, 868.
- [ATV-1985] H. Rüffer, W. Triebel, *Lehr- und Handbuch der Abwassertechnik - Organisch verschmutzte Abwässer der Lebensmittelindustrie, Band 5* (Hrsg.: Abwassertechnische Vereinigung e.V.), 3. Auflage, Ernst & Sohn Verlag, Berlin, **1985**.
- [Bar-1992] H. E. Barner, C. Y. Huang, T. Johnson, G. Jacobs, M. A. Martch, W. R. Killilea, Supercritical Water Oxidation: An Emerging Technology, *J. Hazard. Mater.* **1992**, *31*, 1-17.
- [Bau-2001] S. Baur, V. Casal, H. Schmidt, A. Krämer, SUWOX - ein Verfahren zur Zersetzung organischer Schadstoffe in überkritischem Wasser, *Nachrichten Forschungszentrum Karlsruhe* **2001**, *33*(1), 71-80.
- [Bau-2004] J. C. Baudez, A. Ayol, P. Coussot, Practical Determination of the Rheological Behavior of Pasty Biosolids, *J. Environ. Manage.* **2004**, *72*, 181-188.
- [Ben-2005] K. M. Benjamin, P. E. Savage, Supercritical Water Oxidation of Methylamine, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44*, 5318-5324.
- [Ber-2003] G. Berndes, M. Hoogwijk, R. van den Broek, The Contribution of Biomass in the Future Global Energy Supply: a Review of 17 Studies, *Biomass and Bioenergy* **2003**, *25*, 1-28.

- [Ber-2005] J. Berg, Diplomarbeit, Technische Universität Darmstadt, **2005**.
- [Bey-1991] H. Beyer, W. Walter, *Lehrbuch der Organischen Chemie*, 22. Auflage, Hirzel Verlag, Stuttgart, **1991**, 293-294, 325, 373, 464-466, 897.
- [Bic-2002] M. Bicker, Diplomarbeit, Technische Universität Darmstadt, **2002**.
- [Bic-2004] M. Bicker, persönliche Mitteilung, Technische Universität Darmstadt, **2004**.
- [Bic-2005] M. Bicker, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, **2005**.
- [Bie-2001] W. Bierwerth, *Tabellenbuch Chemietechnik*, 3. Auflage, Verlag Europa Lehrmittel, Haan-Gruiten, **2001**, 207.
- [Bon-1983] G. Bonn, O. Bobleter, Determination of the Hydrothermal Degradation Products of D-(U-¹⁴C) Glucose and D-(U-¹⁴C) Fructose by TLC, *J. Radioanal. Chem.* **1983**, 79, 171-177.
- [Boo-1993] L. T. Boock, M. T. Klein, Lumping Strategy for Modeling the Oxidation of C₁ - C₃ Alcohols and Acetic Acid in High-Temperature Water, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1993**, 32, 2464-2473.
- [Bou-1999] N. Boukis, C. Friedrich, E. Dinjus, Corrosion of Titanium under SCWO-Conditions. Recent Results., *GVC-Fachausschuß "High Pressure Chemical Engineering"*, March 3-5, Karlsruhe, Germany, **1999**, 97-98.
- [Bou-2001] N. Boukis, M. Schacht, E. Dinjus, Werkstoffkorrosion in überkritischen wässrigen Lösungen, *Nachrichten - Forschungszentrum Karlsruhe* **2001**, 33 (1), 81-90.
- [Bro-1995] E. E. Brock, P. E. Savage, Detailed Chemical Kinetics Model for Supercritical Water Oxidation of C₁ Components and H₂, *AIChE J.* **1995**, 41(8), 1874-1888.
- [Bro-1996] E. E. Brock, Y. Oshima, P. E. Savage, J. R. Barker, Kinetics and Mechanism of Methanol Oxidation in Supercritical Water, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 15834-15842.
- [Brö-1999] D. Bröll, C. Kaul, A. Krämer, P. Krammer, T. Richter, M. Jung, H. Vogel, P. Zehner, Chemie in überkritischem Wasser, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 3180-3196.
- [Brö-2001] D. Bröll, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, **2001**.
- [Büh-2002] W. Bühler, E. Dinjus, H. J. Ederer, A. Kruse, C. Mas, Ionic Reactions and Pyrolysis of Glycerol as Competing Reaction Pathways in Near- and Supercritical Water, *J. Supercrit. Fluids* **2002**, 22, 37-53.

- [Cal-1987] M. M. Caldeira, M. L. Ramos, V. M. S. Gil, Complexes of W(VI) and Mo(VI) with Glycolic, Lactic, Chloro- and Phenyllactic, Mandelic, and Glyceric Acids Studied by Proton and Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, *Can. J. Chem.* **1987**, 65(4), 827-832.
- [Cal-2002] L. Calvo, D. Vallejo, Formation of Organic Acids during the Hydrolysis and Oxidation of Several Wastes in Sub- and Supercritical Water, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2002**, 41, 6503-6509.
- [Car-2004] P. A. Carlsson, M. Skoglundh, P. Thormählen, B. Andersson, Low-Temperature CO Oxidation over a Pt/Al₂O₃ Monolith Catalyst Investigated by Step-Response Experiments and Simulations, *Top. Catal.* **2004**, 30/31, 375-381.
- [Cha-2003] F. Chaari, G. Racineux, A. Poitou, M. Chaouche, Rheological Behaviour of Sewage Sludge and Strain-Induced Dewatering, *Rheol. Acta* **2003**, 42, 273-279.
- [Che-2005] Preisindex für Chemieanlagen, *Chemie Technik* **2005**, 34(7), 7.
- [Cla-2001] J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, P. Wothers, *Organic Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, **2001**, 1005.
- [Coc-1996] M. J. Cocero, J. L. Soria, O. Ganado, R. Gonzalez, F. Fdez-Polanco, Behaviour of a Cooled Wall Reactor for Supercritical Water Oxidation, *High Pressure Chemical Engineering: Proceedings of the 3rd International Symposium* (Eds.: P. R. von Rohr, C. Trepp), Conference, **1996**, 121-126.
- [Col-1971] G. C. S. Collins, W. O. George, Nuclear magnetic Resonance Spectra of Glycolaldehyde, *J. Chem. Soc. (B)* **1971**, 1352-1355.
- [Cro-2000] P. J. Crooker, K. S. Ahluwalia, Z. Fan, Operating Results from Supercritical Water Oxidation Plants, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2000**, 39, 4865-4870.
- [Cry-2005] Firma Cryostar, persönliche Mitteilung, **2005**.
- [Dag-1995] P. Dagaut, B. Daney de Marcillac, Y. Tan, M. Cathonnet, J. C. Boettner, Chemical Kinetic Modelling of the Supercritical Water Oxidation of Simple Fuels: H₂, CO, CH₄, *J. Chim. Phys.* **1995**, 92, 1124-1141.
- [Dai-2004] Z. Dai, B. Hatano, H. Tagaya, Catalytic Dehydration of Propylene Glycol with Salts in Near-Critical Water, *Applied Catalysis A: General* **2004**, 258, 189-193.
- [Dan-1976] W. Dankelman, J. M. H. Daemen, Gas Chromatographic and Nuclear Magnetic Resonance Determination of Linear Formaldehyde Oligomers in Formalin, *Anal. Chem.* **1976**, 48(2), 401-404.

- [Dem-1998] A. Demirbas, Yields of Oil Products from Thermochemical Biomass Conversion Processes, *Energy Convers. Manage.* **1998**, 39(7), 685-690.
- [DGM-1996] V. Siegle, H. Spliethoff, K. R. G. Hein, Aufbereitung und Mitverbrennung von Ganzpflanzen mit Steinkohle in einer Staubfeuerung, DGMK-Fachbereichstagung „Energetische und stoffliche Nutzung von Abfällen und nachwachsenden Rohstoffen“, 22. bis 24. April 1996, *DGMK-Tagungsbericht 9603*, ISBN 3-93185C-02-1, **1996**, 425-432.
- [Dil-1980] K. B. Dillon, M. R. Harrison, F. J. C. Rossotti, A Hydrogen NMR Study of Some Carboxylic Acids and Their Anions, *J. Magn. Reson.* **1980**, 39, 499-508.
- [Dix-1992] C. N. Dixon, M. A. Abraham, Conversion of Methane to Methanol by Catalytic Supercritical Water Oxidation, *J. Supercrit. Fluids* **1992**, 5, 269-273.
- [Faa-1997] A. P. C. Faaij, Ph.D. Thesis, Utrecht University, **1997**, 31.
- [Fit-1995] E. Fitzner, W. Fritz, G. Emig, H. Gerrens, *Technische Chemie*, 4. Auflage, Springer Verlag, Berlin, **1995**, 180-183, 209-212.
- [FZK-2004] <http://www.fzk.de/itc-cpv/inhalt/superprocess/biomass/ebiomass.htm>
- [Goe-1995] M. G. E. Goemans, L. Li, E. F. Gloyna, Separation of Inorganic Salts from Supercritical Water by Cross-Flow Microfiltration, *Sep. Sci. Technol.* **1995**, 30 (7-9), 1491-1509.
- [Got-1999] M. Goto, D. Shiramizu, A. Kodama, T. Hirose, Kinetic Analysis for Ammonia Decomposition in Supercritical Water Oxidation of Sewage Sludge, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1999**, 38, 4500-4503.
- [Gra-1974] P. Grassmann, F. Widmer, *Einführung in die thermische Verfahrenstechnik*, 2. Auflage, de Gruyter, Berlin, **1974**, 20.
- [Gug-2001] M. Gugau, M. Katz, persönliche Mitteilung, Technische Universität Darmstadt, **2001**.
- [Har-1975] H. A. Harper, G. Löffler, P. E. Petrides, L. Weiss, *Physiologische Chemie*, Springer Verlag, Berlin, **1975**, 12.
- [Hea-2005a] www.heatric.com/typical_characteristics.html
- [Hea-2005b] C. Grady, persönliche Mitteilung, Firma Heatric, **2005**.
- [HEC-1974a] R. G. Bond, C. P. Straub, *Handbook of Environmental Control, Vol. II, Solid Waste*, CRC Press, Cleveland, **1974**, 40, 78-85.

- [HEC-1974b] R. G. Bond, C. P. Straub, *Handbook of Environmental Control, Vol. IV, Wastewater: Treatment and Disposal*, CRC Press, Cleveland, **1974**, 272-276.
- [Hen-2004] W. Henk, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, **2004**.
- [Her-2004] S. Herrmann, Diplomarbeit, Technische Universität Hamburg-Harburg, **2004**.
- [Hes-1995] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 5. überarbeitete Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1995**, 185-201, 227.
- [Hir-1993] T. Hirth, E. U. Franck, Oxidation and Hydrothermolysis of Hydrocarbons in Supercritical Water at High Pressures, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1993**, 97, 1091-1098.
- [Hir-1999] J. Hirth, Diplomarbeit, Technische Universität Darmstadt, **1999**.
- [Hir-2003] J. Hirth, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, **2003**.
- [Hod-2004] M. Hodes, P. A. Marrone, G. T. Hong, K. A. Smith, J. W. Tester, Salt Precipitation and Scale Control in Supercritical Water Oxidation - Part A: Fundamentals and Research, *J. Supercrit. Fluids* **2004**, 29(3), 265-288.
- [Hol-1971] C. H. Holten, *Lactic Acid: Properties and Chemistry of Lactic Acid and Derivatives*, Verlag Chemie, Weinheim, **1971**, 109.
- [Hol-1992] H. R. Holgate, P. A. Webley, J. W. Tester, R. K. Helling, Carbon Monoxide Oxidation in Supercritical Water: The Effects of Heat Transfer and the Water-Gas Shift Reaction on Observed Kinetics, *Energy Fuels* **1992**, 6(5), 586-597.
- [Hol-1993] H. R. Holgate, J. W. Tester, Fundamental Kinetics and Mechanisms of Hydrogen Oxidation in Supercritical Water, *Combust. Sci. Technol.* **1993**, 88, 369-397.
- [Hol-1994] H. R. Holgate, J. W. Tester, Oxidation of Hydrogen and Carbon Monoxide in Sub- and Supercritical Water: Reaction Kinetics, Pathways, and Water-Density Effects. 1. Experimental Results, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 800-809.
- [Hol-1995a] H. R. Holgate, J. C. Meyer, J. W. Tester, Glucose Hydrolysis and Oxidation in Supercritical Water, *AIChE J.* **1995**, 41 (3), 637-648.
- [Hol-1995b] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 101. Auflage, de Gruyter, Berlin, **1995**, 518, 861-862.
- [Hoo-2003] M. Hoogwijk, A. Faaij, R. van den Broek, G. Berndes, D. Gielen, W. Turkenberg, Exploration of the Range of the Global Potential of Biomass for Energy, *Biomass Bioenergy* **2003**, 25, 119-133.

- [Jac-2004] G. Jacobs, E. Chenu, P. M. Patterson, L. Williams, D. Sparks, G. Thomas, B. H. Davis, Water-Gas Shift: Comparative Screening of Metal Promoters for Metal/Ceria Systems and Role of the Metal, *Applied Catalysis A: General* **2004**, 258, 203-214.
- [Jan-2004] J. Janicka, persönliche Mitteilung, Technische Universität Darmstadt, **2004**.
- [Jap-1985] M. L. Japas, E. U. Franck, High Pressure Phase Equilibria and PVT-Data of the Water-Oxygen System Including Water-Air to 673 K and 250 MPa, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1985**, 89, 1268-1275.
- [Jin-2001] F. M. Jin, A. Kishita, T. Moriya, H. Enomoto, Kinetics of oxidation of food wastes with H₂O₂ in supercritical water, *J. Supercrit. Fluids* **2001**, 19, 251-262.
- [Jin-2003] F. M. Jin, A. Kishita, T. Moriya, H. Enomoto, Oxidation Reaction of High Molecular Weight Carboxylic Acids in Supercritical Water, *Environ. Sci. Technol.* **2003**, 37(14), 3220-3231.
- [Kab-1997a] B. M. Kabyemela, T. Adschiri, R. M. Malaluan, K. Arai, Kinetics of Glucose Epimerisation and Decomposition in Subcritical and Supercritical Water, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, 36, 1552-1558.
- [Kab-1997b] B. M. Kabyemela, T. Adschiri, R. M. Malaluan, K. Arai, Degradation Kinetics of Dihydroxyacetone and Glyceraldehyde in Subcritical and Supercritical Water, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, 36, 2025-2030.
- [Kab-1997c] B. M. Kabyemela, T. Adschiri, R. M. Malaluan, K. Arai, Rapid and Selective Conversion of Glucose to Erythrose in Supercritical Water, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, 36, 5063-5067.
- [Kab-1998] B. M. Kabyemela, M. Takigawa, T. Adschiri, R. M. Malaluan, K. Arai, Mechanism and Kinetics of Cellobiose Decomposition in Sub- and Supercritical Water, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1998**, 37, 357-361.
- [Kab-1999] B. M. Kabyemela, T. Adschiri, R. M. Malaluan, K. Arai, Glucose and Fructose Decomposition in Subcritical and Supercritical Water: Detailed Reaction Pathway, Mechanisms and Kinetics, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1999**, 38, 2888-2895.
- [Kal-2001] M. Kaltschmitt in *Energie aus Biomasse* (Hrsg.: M. Kaltschmitt, H. Hartmann), Springer-Verlag, Berlin, **2001**, 1-122, 243, 290, 431-446, 477-505, 641-687.
- [Kau-1999] C. Kaul, H. Vogel, H. E. Exner, Korrosionsverhalten anorganischer Materialien in nah- und überkritischen wäßrigen Lösungen, *Materialwiss. Werkstofftech.* **1999**, 30, 326-331.

- [Kha-2004] M. S. Khan, S. N. Rogak, Solubility of Na_2SO_4 , Na_2CO_3 and Their Mixture in Supercritical Water, *J. Supercrit. Fluids* **2004**, 30, 359-373.
- [Kil-1992] W. R. Killilea, K. C. Swallow, G. T. Hong, The Fate of Nitrogen in Supercritical Water, *J. Supercrit. Fluids* **1992**, 5, 72-78.
- [Kir-1965] R. E. Kirk, D. F. Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol.6, 2nd Ed., Wiley, New York, **1965**, 920-922.
- [KKK-2005] H. Jackel, persönliche Mitteilung, Firma Kühnle, Kopp und Kausch AG, **2005**.
- [Kli-2001] D. Klingler, Bachelorthesis, Technische Universität Darmstadt, **2001**.
- [Koe-1990] P. Koell, G. Borchers, J. O. Metzger, Preparative Isolation of Oligomers with a terminal Anhydrosugar Unit by Thermal Degradation of Chitin and Cellulose, *J. Anal Appl. Pyrolysis* **1990**, 17, 319-327.
- [Kra-1998] P. Krammer, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, **1998**.
- [Krä-2001] A. Krämer, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, **2001**.
- [Kri-1999] P. Kritzer, N. Boukis, E. Dinjus, Factors Controlling Corrosion in High-Temperature Aqueous Solutions: a Contribution to the Dissociation and Solubility Data Influencing Corrosion Processes, *J. Supercrit. Fluids* **1999**, 15, 205-227.
- [Kri-2001] P. Kritzer, E. Dinjus, An Assessment of Supercritical Water Oxidation (SCWO) Existing Problems, Possible Solutions and New Reactor Concepts, *Chem. Eng. J.* **2001**, 83, 207-214.
- [Kru-1998] A. Kruse, H. Schmieder, Supercritical Oxidation in Water and Carbon Dioxide, *Environ. Prog.* **1998**, 17(4), 234-239.
- [Kru-1999] A. Kruse, J. Abeln, E. Dinjus, M. Kluth, G. Petrich, M. Schacht, E. Sadri, H. Schmieder, Gasification of Biomass and Model Compounds in Hot Compressed Water, GVC-Fachausschuß High Pressure Chemical Engineering, March 3-5, Karlsruhe, Germany, **1999**, 107-110.
- [Kru-2006] A. Kruse, Habilitation, Technische Universität Darmstadt, in Bearbeitung, **2006**, 20-24, 159.
- [Kus-1990] B. F. M. Kuster, 5-Hydroxymethylfurfural (HMF). A Review Focusing on its Manufacture, *Starch/Stärke* **1990**, 42(8), 314-321.
- [Lau-1995] T. Laue, A. Plagens, *Namen- und Schlagwort-Reaktionen der organischen Chemie*, 2. Auflage, Teubner, Stuttgart, **1995**, 5-13, 36-37.

- [Lee-1996] J. H. Lee, N. R. Foster, Direct Partial Oxidation of Methane to Methanol in Supercritical Water, *J. Supercrit. Fluids* **1996**, 9, 99-105.
- [Lee-2002] I. G. Lee, M. S. Kim, S. K. Ihm, Gasification of Glucose in Supercritical Water, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2002**, 41, 1182-1188.
- [Lei-2000] L. Leible, E. Nieke, A. Arlt, H. Seifert, B. Fürniß, Energetische Nutzung biogener Abfälle, *TA-Datenbank-Nachrichten* (Hrsg.: Forschungszentrum Karlsruhe), **2000**, 9(1), 53-65.
- [Lei-2003] L. Leible, A. Arlt, B. Fürniß, S. Kälber, G. Kappler, S. Lange, E. Nieke, C. Rösch, D. Wintzer, Energie aus biogenen Rest- und Abfallstoffen. Bereitstellung und energetische Nutzung organischer Rest- und Abfallstoffe sowie Nebenprodukte als Einkommensalternative für die Land- und Forstwirtschaft - Möglichkeiten, Chancen und Ziele, *Wissenschaftliche Berichte des Forschungszentrums Karlsruhe FZKA 6882*, Forschungszentrum Karlsruhe, **2003**, 120-132.
- [Lew-2005] U. Schaefer, persönliche Mitteilung, Firma LEWA GmbH, **2005**.
- [Li-1999] L. Li, J. R. Portela, D. Vallejo, E. F. Gloyna, Oxidation and Hydrolysis of Lactic Acid in Near-Critical Water, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1999**, 38, 2599-2606.
- [Lin-2001] H. Höfling, persönliche Mitteilung, Firma Linde Gas AG, **2001**.
- [Lir-1993] C. T. Lira, P. J. McCrackin, Conversion of Lactic Acid to Acrylic Acid in Near-Critical Water, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1993**, 32, 2608-2613.
- [Luf-1999] G. Luft, persönliche Mitteilung, Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie, Technische Universität Darmstadt, **1999**.
- [Lur-2005] J. Ott, persönliche Mitteilung, Firma Lurgi AG, **2005**.
- [Mal-1993] R. Malaluan, N. Takeda, N. Ikuta, T. Adschiri, K. Arai, Biomass Conversion in Supercritical Water, Off. Proc. Comb. Conf., 6th Conf. Asia Pac. Confed. Chem. Eng., 21st Australas. Chem. Eng. Conf. **1993**, 1, 209-214.
- [Mar-1981] W. L. Marshall, E. U. Franck, Ion Product of Water Substance, 0-1000 °C, 1-10000 bars. New International Formulation and its Background, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1981**, 10, 295-304.
- [Mar-1997] Marktanalyse zur Strohvergasung des Arbeitskreises „energetische Nutzung von Biobrennstoffen“ des Forschungszentrums Karlsruhe, **1997**.

- [Mat-2005] Y. Matsumura, K. Ito, Y. Kikuchi, Heat Transfer to the Turbulent Flow of Supercritical Water where Glucose Oxidation is Taking Place, *Joint 20th AIRAPT - 43rd EHPRG, Karlsruhe, Germany, June 27 - July 1*, Conference CD-ROM, **2005**, 1-6.
- [Mer-2004] Chemdat Online, <http://chemdat.Merck.de/mda/indexde.html>, **2004**.
- [Mes-2001] E. Kindler, J. Hertrampf, persönliche Mitteilung, Firma Messer Griesheim GmbH, **2001**.
- [Mey-1988] V. R. Meyer, *Praxis der Hochleistungs-Flüssigchromatographie*, 5. Auflage, Diesterweg Sauerländer, Frankfurt am Main, **1988**, 20-21, 200-203.
- [Mey-1995] J. C. Meyer, P. A. Marrone, J. W. Tester, Acetic Acid Oxidation and Hydrolysis in Supercritical Water, *AIChE J.* **1995**, *41*, 2108-2121.
- [Mit-1998] S. Mittelstädt, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, **1998**.
- [Miz-2000] T. Mizuno, M. Goto, A. Kodama, T. Hirose, Supercritical Water Oxidation of a Model Municipal Solid Waste, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2000**, *39*, 2807-2810.
- [Mod-1985] M. Modell, Fundamentals of Thermochemical Biomass Conversion, International Conference, Meeting Date 1982, Hrsg.: R. P. Overend, T. A. Milne, L. K. Mudge, Elsevier Appl. Sci., London, **1985**, 95-119.
- [Moh-2000] H. Mohr, Energie aus Biomasse - eine oftmals überschätzte Ressource, *VDI-Nachrichten* **2000**, *33*, 2.
- [Mok-1983] W. S. L. Mok, M. J. Antal, Effects of Pressure on Biomass Pyrolysis. II. Heats of Reaction of Cellulose Pyrolysis, *Thermochim. Acta* **1983**, *68*, 165-186.
- [Mok-1989] W. S. L. Mok, M. J. Antal, Formation of Acrylic Acid from Lactic Acid in Supercritical Water, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 4596-4602.
- [Mok-1992] W. S. L. Mok, M. J. Antal, Productive and Parasitic Pathways in Dilute Acid-Catalyzed Hydrolysis of Cellulose, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1992**, *31*, 94-100.
- [Mou-2005] S. Moussiere, C. Jousot-Dubien, P. Guichardon, O. Boutin, H. A. Turc, G. Charbit, B. Fournel, Modelling Heat Transfers in a Tubular Reactor for Supercritical Water Oxidation, *Joint 20th AIRAPT - 43rd EHPRG, Karlsruhe, Germany, June 27 - July 1*, Conference CD-ROM, **2005**, 1-8.
- [NBS-1984] L. Haar, J. S. Gallagher, G. S. Kell, *NBS/NRC Steam Tables: Thermodynamic Transport Properties and Computer Programs for Vapor and Liquid States of Water in SI Units*, Hemisphere Publishing Corp., Bristol, **1984**.

- [NBS-1988] L. Haar, J. S. Gallagher, G. S. Kell, *NBS/NRC Wasserdampf Tafeln* (Hrsg.: U. Grigull), Springer Verlag, Berlin, **1988**, 150-261.
- [New-1951] F. H. Newth, The Formation of Furan Compounds from Hexoses, *Adv. Carbohydr. Chem.* **1951**, 6, 83-106.
- [Ols-1967] R. E. Olson, Ph.D. Thesis, Institute of Paper Chemistry, Appleton, **1967**.
- [Onk-1996] U. Onken, A. Behr, *Lehrbuch der Technischen Chemie Band 3 Chemische Prozeßkunde*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1996**, 254-268.
- [Oso-2003] S. Osowski, J. Neumann, H. Fahlenkamp, Biomassenutzung in Vergasungsanlagen - Konversionstechnologien im Vergleich, *Chem. Ing. Tech.* **2003**, 75 (8), 1091.
- [Ott-2004] L. Ott, persönliche Mitteilung, Technische Universität Darmstadt, **2004**.
- [Ott-2005] L. Ott, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, **2005**.
- [Ott-2006] L. Ott, M. Bicker, H. Vogel, Catalytic dehydration of glycerol in sub- and supercritical water: a new chemical process for acrolein production, *Green Chem.* **2006**, 8, 214-220.
- [Pap-1991] L. Papula, *Mathematik für Ingenieure* 2, 6. Auflage, Vieweg & Sohn, Braunschweig, **1991**, 474-482.
- [Ple-2005] H. Lohmann, persönliche Mitteilung, Firma Pleuger Worthington GmbH, **2005**.
- [Plo-1970] J. J. A. Ploos van Amstel, K. Rietema, Naßoxidation von Abwasserschlämme Teil I: Oxidation von Glucose als Modellschlämme, *Chem. Ing. Tech.* **1970**, 42, 981-990.
- [Pöp-1994] K. Pöppinghaus, W. Filla, S. Sensen, W. Schneider, *Abwassertechnologie: Entstehung, Ableitung, Behandlung, Analytik der Abwässer* (Hrsg: Forschungseinrichtung für Wasser- und Reststofftechnologie FIP Institut Pöppinghaus GmbH, Institut Fresenius GmbH), 2. Auflage, Springer-Verlag, Berlin, **1994**, 978.
- [Pon-1993] G. R. Ponder, G. N. Richards, Mechanisms of pyrolysis of polysaccharides. Part VIII. Pyrolysis of Inulin, Glucose and Fructose, *Carbohydr. Res.* **1993**, 244, 341-359.
- [Pro-1997] E. A. Proff, J. H. Lohmann, Rheologische Charakterisierung flüssiger Klärschlämme, *Korrespondenz Abwasser* **1997**, 44(9), 1615-1621.

- [Qui-2002] A. T. Quitain, M. Faisal, K. Kang, H. Daimon, K. Fujie, Low-Molecular-Weight Carboxylic Acids Produced from Hydrothermal Treatment of Organic Wastes, *J. Hazard. Mater.* **2002**, 93(2), 209-220.
- [Ram-1987] S. Ramayya, A. Brittain, C. De Almeida, W. Mok, M. J. Antal, Acid-Catalyzed Dehydration of Alcohols in Supercritical Water, *Fuel* **1987**, 66, 1364-1371.
- [Ric-1996] S. F. Rice, T. B. Hunter, A. C. Rydén, R. G. Hanush, Raman Spectroscopic Measurement of Oxidation in Supercritical Water. 1. Conversion of Methanol to Formaldehyd, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, 35, 2161-2171.
- [Ric-2001] S. F. Rice, E. Croiset, Oxidation of Simple Alcohols in Supercritical Water III. Formation of Intermediates from Ethanol, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, 40, 86-93.
- [Ric-2002] T. Richter, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, **2002**, 8-18.
- [Röm-1999] *Römpp Lexikon Chemie*, CD-Version 2.0, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1999**.
- [Sak-1999] S. Saka, T. Ueno, Chemical Conversion of Various Celluloses to Glucose and its Derivatives in Supercritical Water, *Cellulose* **1999**, 6, 177-191.
- [Sas-1998] M. Sasaki, B. Kabyemela, R. Malaluan, S. Hirose, N. Takeda, T. Adschiri, K. Arai, Cellulose Hydrolysis in Subcritical and Supercritical Water, *J. Supercrit. Fluids* **1998**, 13, 261-268.
- [Sat-2004a] N. Sato, A. T. Quitain, K. Kang, H. Daimon, K. Fujie, Reaction Kinetics of Amino Acid Decomposition in High-Temperature and High-Pressure Water, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, 43, 3217-3222.
- [Sat-2004b] T. Sato, S. Kurosawa, R. L. Smith, T. Adschiri, K. Arai, Water Gas Shift Reaction Kinetics under Noncatalytic Conditions in Supercritical Water, *J. Supercrit. Fluids* **2004**, 29(1-2), 113-119.
- [Sch-1969] P. Schümmer, Zur Darstellung der Durchflußcharakteristik viskoelastischer Flüssigkeiten in Rohrleitungen, *Chem. Ing. Tech.* **1969**, 41(18), 1020-1022.
- [Sch-1995] W. Schnell, D. Gross, W. Hauger, *Technische Mechanik 2 - Elastostatik*, 5. Auflage, Springer-Verlag, Berlin, **1995**, 51-53.
- [Sch-1999] H. Schmieder, J. Abeln, Supercritical Water Oxidation: State of the Art, *Chem. Eng. Technol.* **1999**, 22, 903-908.
- [Sch-2000] H. Schmieder, J. Abeln, N. Boukis, E. Dinjus, A. Kruse, M. Kluth, G. Petrich, E. Sadri, M. Schacht, Hydrothermal Gasification of Biomass and Organic Wastes, *J. Supercrit. Fluids* **2000**, 17, 145-153.

- [Sch-2001] S. Schroeter, Feste Biomasse liefert Strom und Nutzwärme, *VDI-Nachrichten* **2001**, 47, 24.
- [Sch-2005] N. Schumacher, A. Boisen, S. Dahl, A. A. Gokhale, S. Kandoi, L. C. Grabow, J. A. Dumesic, M. Mavrikakis, I. Chorkendorff, Trends in Low-Temperature Water-Gas Shift Reactivity on Transition Metals, *J. Catal.* **2005**, 229, 265-275.
- [SDB-2004] SDBS Datenbank, Integrated Spectral Data Base System for Organic Compounds, http://www.aist.go.jp/RIODB/SDBS/cgi-bin/cre_index.cgi, **2004**.
- [Sei-1973] K. G. Seifert, J. Bargon, CIDNP-Nachweis einer photokatalysierten C-C-Spaltung bei der UV-Bestrahlung von Glykolaldehyd in wässriger Lösung, *Angew. Chem.* **1973**, 85(17), 768-769.
- [Ser-1979] A.S. Serianni, E. L. Clark, R. Barker, Carbon-13-enriched Carbohydrates. Preparation of Erythrose, Threose, Glyceraldehyde and Glycolaldehyde with ¹³C-Enrichment in various Carbon Atoms, *Carbohydr. Res.* **1979**, 72, 79-91.
- [Sha-1991] R. W. Shaw, T. B. Brill, A. A. Clifford, C. A. Eckert, E. U. Franck, Supercritical Water: A Medium for Chemistry, *Chem. Eng. News* **1991**, Dec, 26.
- [Shi-2001] M. Shishido, K. Okubo, M. Saisu, Effect of Oxygen Concentration on Supercritical Water Oxidation of Glucose, *Kagaku Kogaku Ronbunshu* **2001**, 27(6), 806-811.
- [Sie-2002] H. Schaer, persönliche Mitteilung, Firma Siemens AG, Siemens Power Generation, **2002**.
- [Sie-2005] H. Brauer, persönliche Mitteilung, Firma Siemens AG, Siemens Power Generation, **2005**.
- [Sim-1987] I. Simkovic, T. Leesomboon, W. S. L. Mok, M. J. Antal, Dehydration of Carbohydrates in Supercritical Water, *Preprints of Papers - American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry* **1987**, 32(2), 129-132.
- [Sin-1948] B. Singh, G. R. Dean, S. M. Cantor, The Role of 5-(Hydroxymethyl)-2-Furfural in the Discoloration of Sugar Solutions, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, 70, 517-522.
- [Sin-2003] A. Sinag, A. Kruse, V. Schwarzkopf, Key Compounds of the Hydropyrolysis of Glucose in Supercritical Water in the Presence of K₂CO₃, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, 42, 3516-3521.
- [Ska-1981] J. M. Skaates, B. A. Briggs, R. A. Lamparter, C. R. Baillod, Wet Oxidation of Glucose, *Can. J. Chem. Eng.* **1981**, 59, 517-521.

- [Spu-1993] J. H. Spurk, *Strömungslehre*, 3. Auflage, Springer Verlag, Berlin, **1993**, 32, 39, 187-192, 226-227, 391-400.
- [Ste-1997] R R. Steeper, S. F. Rice, J. D. Aiken, Water-Gas Shift Reaction Kinetics in Supercritical Water, The 4th International Symposium on Supercritical Fluids, May 11-14, Sendai, Japan, **1997**, 575-578.
- [Tes-1993] J. W. Tester, P. A. Webley, H. R. Holgate, Revised Global Kinetic Measurements of Methanol Oxidation in Supercritical Water, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1993**, 32, 236-239.
- [Tes-1999] J. W. Tester, J. A. Cline, Hydrolysis and Oxidation in Subcritical and Supercritical Water: Connecting Process Engineering Science to Molecular Interactions, *Corrosion* **1999**, 55(11), 1088-1100.
- [Tor-1992] L. A. Torry, R. Kaminsky, M. T. Klein, M. R. Klotz, The Effect of Salts on Hydrolysis in Supercritical and Near-Critical Water: Reactivity and Availability, *J. Supercrit. Fluids* **1992**, 5(3), 163-168.
- [Uem-1980] M. Uematsu, E. U. Franck, Static Dielectric Constant of Water and Steam, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1980**, 9(4), 1291-1306.
- [Ull-1995] W. Simmler, K. J. Thome-Kozmiensky, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Vol. B8 (Eds.: B. Elvers, M. Ravenscroft, J. F. Rounsaville, G. Schulz), 5th Ed., VCH, Weinheim, **1995**, 110-119, 136-140, 678.
- [Ull-2005] *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 7th Ed., Online-Ausgabe, John Wiley & Sons, **2005**, Wastewater - 4. Chemical Wastewater Treatment, Wastewater - 6. Wastewater Incineration, Waste - 7. Recycling of Waste.
- [VDI-1997] *VDI-Wärmeatlas* (Hrsg.: Verein Deutscher Ingenieure, VDI Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen), 8. Auflage, Springer Verlag, Berlin, **1997**, Db4-66, Lb1-6, Lk3-5, Ob4-6, Od3-16.
- [Vog-2002] G. H. Vogel, *Verfahrensentwicklung*, Wiley-VCH, Weinheim, **2002**, 54-58, 92-93, 341-360.
- [Vog-2005] G. H. Vogel, persönliche Mitteilung, Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie, Technische Universität Darmstadt, **2005**.
- [Vol-1990] K. P. C. Vollhardt, *Organische Chemie*, 1. korr. Nachdr. d. 1. Aufl., VCH, Weinheim, **1990**, 774, 782, 1065.
- [War-1997] J. Warnatz, U. Maas, R. W. Dibble, *Verbrennung - Physikalisch-Chemische Grundlagen, Modellierung und Simulation, Experimente, Schadstoffentstehung*, 2. Auflage, Springer Verlag, Berlin, **1997**, 155-163.

-
- [Web-1991] P. A. Webley, J. W. Tester, Fundamental Kinetics of Methane Oxidation in Supercritical Water, *Energy Fuels* **1991**, 5, 411-419.
- [Wei-2005] H. Weingärtner, E. U. Franck, Überkritisches Wasser, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 2730-2752.
- [Wie-2003] L. Wiese, A. Kather, Thermochemische Vergasung zur energetischen Nutzung von Biomasse, *Chem. Ing. Tech.* **2003**, 75(8), 1091.
- [Wol-1948] M. L. Wolfrom, R. D. Schuetz, L. F. Cavalieri, Chemical Interactions of Amino Compounds and Sugars: III. The Conversion of D-Glucose to 5-(Hydroxymethyl)-2-Furaldehyde, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, 70, 514-517.
- [Wüs-2004] C. Wüst, Energie - Gemüse im Tank, *Der Spiegel* **2004**, 40, 196-200.
- [Xu-1996] X. Xu, Y. Matsumura, J. Stenberg, M. J. Antal, Carbon-Catalyzed Gasification of Organic Feedstocks in Supercritical Water, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, 35, 2522-2530.
- [Yos-2004] H. Yoshida, O. Tavakoli, Subcritical Water Hydrolysis Treatment for Waste Squid Entrails and Production of Amino Acids, Organic Acids and Fatty Acids, *J. Chem. Eng. Jpn.* **2004**, 37(2), 253-260.
- [Yu-1993] D. Yu, M. Aihara, M. J. Antal, Hydrogen Production by Steam Reforming Glucose in Supercritical Water, *Energy Fuels* **1993**, 7, 574-577.

12 Anhang

A Hochdruckanlagen

Versuche an der Strömungsrohranlage

Zu Beginn wurde eine Eduktlösung gewünschter Konzentration angesetzt und in das Vorratsgefäß gegeben. Nun wurden die Vorheizungstemperatur an dem Wärmeträgeröl-Thermostat, die Reaktortemperatur an dem elektrischen Heizungsregler und über den geförderten Feedstrom die Reaktor-Verweilzeit an der HPLC-Pumpe eingestellt. Der Reaktionsdruck wurde am Überströmventil eingestellt und konnte dort manuell nachgeregelt werden. Damit von einem stationären Zustand der Strömungsrohrapparatur ausgegangen werden konnte, wurde das Anlagenvolumen 6-10 mal durchströmt. Daraus ergaben sich je nach eingestelltem Volumenstrom Stationärzeiten von 3 bis 65 Minuten je Messung. Die Probenahme von etwa 30 mL Reaktionslösung erfolgte durch Benutzen des Drei-Wege-Hahns.

Ansetzen der H_2O_2 -Lösung für Oxidationsversuche in der Differentialkreislaufreaktoranlage

In einem 20 L Vorratsbehälter wurde eine ca. 30 %-ige Wasserstoffperoxidlösung auf die gewünschte Konzentration verdünnt. Da sich die H_2O_2 -Konzentration der vorgelegten konzentrierten Wasserstoffperoxidlösung mit der Zeit verringerte, wurde die exakte angesetzte Konzentration mittels cerimetrischer Titration (5 Bestimmungen, Ferroin als Indikator) ermittelt.

Anfahren der Differentialkreislaufreaktor-Anlage

Vor Messbeginn musste die Anlage zunächst angefahren werden. Dazu wurden die Temperatur-Sollwerte von Salzbad (in der Regel 40 - 80 °C über Reaktortemperatur, bei Oxidationsversuchen³³ mindestens 380 °C), Vorreaktor (250 °C), Mischungsstück und Reaktor auf die benötigten Werte eingestellt und die Regelung aktiviert. Während der Aufheizphase wurden die Vorratsbehälter mit den tags zuvor angesetzten Lösungen von Wasserstoffperoxid (bei hydrothermalen Experimenten: deionisiertes Wasser) und von organischem Edukt auf ihre jeweilige Waage gestellt und mit der Saugleitung der zugehörigen Pumpe verbunden. Zur Entfernung von Gasblasen wurden die Saugleitungen durch Ablassen von circa 400 - 500 ml Lösung über einen Dreiwegehahn entlüftet. Anschließend wurden die Waagen tariert, die korrekte Stellung aller Hähne und Ventile überprüft sowie die Kühlwasserversorgung und der Kryostat für die Phasenseparator Kühlung angestellt. Nachdem Salzbad, Vorreaktor und Reaktor die gewünschte Temperatur erreicht hatten, wurden die Pumpen gestartet und die benötigten Massenströme über die manuelle Pumpenhubeinstellung grob eingestellt. Die Feineinstellung der Pumpen erfolgte rechnergesteuert über Frequenzumrichter, welche die Drehzahl der Pumpenmotoren variieren. Der Druck wurde per Hand an einem Nadelventil eingestellt und musste über den Messzeitraum hinweg kontinuierlich nachgeregelt werden.

Durchführung der Messungen an der Differentialkreislaufreaktoranlage

Sobald die Anlage einen stationären Zustand erreicht hatte, wurde die Datenaufzeichnung gestartet und nach einem Zeitraum von zehn Verweilzeiten mit den Messungen begonnen. Als erstes wurde der entstehende Gasstrom mit Hilfe eines Seifenblasendurchflussmessers (50 oder 250 ml je nach Gasstrom) bestimmt. Hierbei wurde die Zeit gemessen, die eine Seifenblase benötigt, um ein bestimmtes Volumen zu durchlaufen. Das Volumen wurde so gewählt, dass sich mindestens 10 s Messzeit ergaben. Es wurden jeweils fünf Zeiten gemessen, um Fehler durch mögliche Druckstöße zu minimieren. Dann wurde das Produktgas der Gasanalytik zugeführt, gewartet bis der Gasweg gespült war bzw. die Werte konstant blieben und die Gehalte an Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Sauerstoff notiert. Bei den

³³ Experimente mit Wasserstoffperoxidlösung (ohne organisches Edukt) und unbeheiztem Reaktor zeigten, dass zur vollständigen Zersetzung des Wasserstoffperoxids die Salzbadtemperatur mindestens 380 °C betragen muss.

Versuchen ohne Sauerstoff war der Gasstrom zu gering, um eine sinnvolle Messung durchzuführen. Die aktuelle Umgebungstemperatur sowie der Umgebungsdruck wurden aufgenommen. Zum Schluss der Messung wurde eine flüssige Probe entnommen, indem erst der Inhalt des Phasenseparators abgelassen wurde und nach der erneuten Füllung des Separators eine Probe von 30 - 50 mL in ein Schraubdeckelglas gefüllt wurde. Die Datenaufzeichnung wurde ca. 2 - 3 Minuten nach Beendigung der Probenahme gestoppt und daraufhin der nächste Messpunkt eingeregelt.

Abfahren der Differentialkreislaufreaktor-Anlage

Nach Beendigung der letzten Messung wurde die Anlage abgefahren. Die Heizungen und Pumpen wurden ausgeschaltet, der Behälter mit der Wasserstoffperoxidlösung gegen einen Behälter mit destilliertem Wasser ausgetauscht, die Pumpen wieder eingeschaltet und die Anlage mit deionisiertem Wasser gespült. Hierzu wurden die entsprechenden Dreiwegehähne der Pumpenleitungen so gestellt, dass beide Leitungen gleichzeitig durchspült wurden. Bei Erreichen einer ausreichend niedrigen Reaktortemperatur unter 100 °C wurden die Pumpen abgeschaltet, durch vorsichtiges Öffnen des Nadelventils der Hochdruckteil der Anlage entspannt, das Kühlwasser zugelehrt und der Kryostat ausgeschaltet. Zum Schluss wurde der Computer heruntergefahren und die Abfallsammelbehälter geleert.

B Umrechnungen und Abschätzungen

Typische Betriebsbedingungen eines Schwitzwandreaktors

Nach *Abeln et al.* [Abe-2001, Abe-2000]:

- Betriebsdruck 30 MPa
- Betriebstemperatur 430 - 650 °C
- Temperatur Reaktorausstrag 300 - 370 °C
- Feedlösung 3 - 6 kg h⁻¹
- verdichtete Luft 4 - 10 kg h⁻¹
- Schwitzwasser (550 °C) 10 - 25 kg h⁻¹
- Quenchwasser (20 °C) 10 - 40 kg h⁻¹.

Das Schwitzwasser erzeugt im oberen, heißen Teil des Reaktors einen Schutzfilm von reinem Wasser über der Reaktorwand. In dem unteren Teil wird ausfallendes Salz (aus dem oberen Bereich) mit Quenchwasser gelöst. Wie an den Massenströmen zu sehen ist, wird der Feedstrom im Reaktor deutlich verdünnt: in einem typischen Experiment bei 550 °C traten 6 kg h⁻¹ wässriger Feed ein, 36 kg h⁻¹ wässriger Effluent (10 kg h⁻¹ Schwitzwasser und 20 kg h⁻¹ Quenchwasser) traten aus. Energetisch unvorteilhaft ist, dass sich dabei im Reaktor 16 kg h⁻¹ heißes Hochdruckwasser mit 20 kg h⁻¹ kaltem vermischen. Da es bei diesen Betriebsbedingungen zwar nicht zur Verstopfung des Reaktors, aber zu beachtlichen Salzablagerungen im oberen Teil des Reaktors kam, empfehlen *Abeln et al.* sogar noch höhere Ströme an Schwitzwasser und Quenchwasser und eine Absenkung der Reaktoraustrittstemperatur auf unter 200 °C. Eine solche Erhöhung des Quenchwasserstroms mit entsprechender Temperaturabsenkung des Reaktorausstrags zieht eine weitere Verschlechterung der energetischen Effizienz nach sich.

Konzentrationsumrechnungen

In den verschiedenen in Kapitel 4 betrachteten Veröffentlichungen wurden unterschiedliche Eduktkonzentrationsangaben genannt. Aus Praktikabilitätsgründen bietet es sich an, auch Versuche, bei welchen Temperatur und Druck variiert werden, mit der gleichen, einmal im Vorratsgefäß angesetzten Feedlösung durchzuführen. Hier ist die Eduktkonzentration als

Massenanteil w oder als Stoffmengenkonzentration c' bei Standardbedingungen angegeben, die Stoffmengenkonzentration bei Reaktionsbedingungen ändert sich über die Dichte mit Reaktionsdruck und -temperatur. In Hinblick auf einheitliche Versuchsbedingungen wurde von einigen wenigen Forschergruppen die Eduktlösung jeweils so angesetzt, dass bei einer Messreihe unabhängig von Temperatur und Druck eine bestimmte Zielkonzentration im Reaktor erreicht wurde. In diesem Fall wurde die Eduktkonzentration als Stoffmengenkonzentration c bei Reaktionsbedingungen angegeben. Im Sinne einer einheitlichen Darstellung wurden in Kapitel 4 sofern erforderlich Eduktkonzentrationen in Stoffmengenkonzentrationen bei Standardbedingungen umgerechnet.

Umrechnung von Massenanteil w in Stoffmengenkonzentration c' bei Standardbedingungen

Bei verdünnten Lösungen $< 3 \%$ (g g^{-1}) wird Gl. (12.1) verwendet. Bei konzentrierteren Lösungen wird nach zwei Betrachtungen abgeschätzt. Im Fall a) soll die Lösungsdichte ρ' trotz Glucosezugabe der des reinen Wassers entsprechen. Im Fall b) soll das Lösungsvolumen trotz Zugabe von Glucose konstant bleiben und dem des reinen Wasseranteils entsprechen; die Dichte steigt um den Faktor $(1-w_{\text{Gluc}})^{-1}$.

$$\text{a) } c_{\text{Gluc}}' = w_{\text{Gluc}} \frac{\rho'}{M_{\text{Gluc}}} \quad (12.1)$$

$$\text{b) } c_{\text{Gluc}}' = \frac{w_{\text{Gluc}} \rho'}{(1-w_{\text{Gluc}}) M_{\text{Gluc}}} \quad (12.2)$$

mit $c' =$ Stoffmengenkonzentration bei Standardbedingungen in mol L^{-1}

$w =$ Massenanteil in g g^{-1}

$\rho' =$ Dichte bei Standardbedingungen in kg m^{-3}

$M =$ molare Masse in g mol^{-1}

So entspricht eine 10 % (g g⁻¹) Glucoselösung nach Betrachtung a) einer 0,56 molaren Glucoselösung und nach Betrachtung b) einer 0,62 molaren Glucoselösung. Angegeben wird der Mittelwert 0,59 mol L⁻¹. Für eine 3 % (g g⁻¹) Glucoselösung ergeben beide Fälle 0,17 mol L⁻¹.

Umrechnung von Stoffmengenkonzentration c' bei Standardbedingungen in Massenanteil w

Hier werden die Formeln (12.1) und (12.2) entsprechend umgestellt und man erhält:

$$\text{a)} \quad w_{\text{Gluc}} = c_{\text{Gluc}}' \frac{M_{\text{Gluc}}}{\rho'} \quad (12.3)$$

$$\text{b)} \quad w_{\text{Gluc}} = \frac{1}{1 + \frac{\rho'}{c_{\text{Gluc}}' M_{\text{Gluc}}}} \quad (12.4)$$

So entspricht eine 1 molare Glucoselösung nach Betrachtung a) einer 18,0 % (g g⁻¹) Glucoselösung und nach Betrachtung b) einer 15,3 % (g g⁻¹) Glucoselösung. Angegeben wird der Mittelwert 16,6 % (g g⁻¹).

Umrechnung von Stoffmengenkonzentration c bei Reaktionsbedingungen in Stoffmengenkonzentration c' bei Standardbedingungen

$$c' = c \frac{\rho'}{\rho} \quad (12.5)$$

mit c = Stoffmengenkonzentration bei Reaktionsbedingungen in mol L⁻¹

ρ = Dichte bei Reaktionsbedingungen in kg m⁻³

Dichten bei Reaktionsbedingungen sind den Wasserdampfatafeln [NBS-1988] entweder direkt entnommen oder aus dort tabellierten Daten interpoliert.

Bei einigen Publikationen ist nicht explizit beschrieben, ob die eingesetzte Stoffmengenkonzentration an Edukt bei Standard- oder Reaktionsbedingungen gilt. In diesen Fällen wurde anhand von Formulierungen der Versuchsbeschreibung, Angaben in ähnlichen Veröffentlichungen der gleichen Arbeitsgruppe oder über Abschätzungen entschieden. Dies soll an Beispielen näher erläutert werden.

- *Yu et al.* erwähnen eigene Experimente bei 650 °C und 34,5 MPa mit bis zu 0,01 mol L⁻¹ NaCl-Lösung, bei denen kein Salzausfall festgestellt wurde [Yu-1993]. Die Löslichkeit von NaCl bei diesen Bedingungen wird von *Schmieder* und *Abeln* mit 0,2 % (g g⁻¹) angegeben [Sch-1999]. Dies entspricht 0,03 mol L⁻¹ bei Standardbedingungen und mit einer Dichte (650 °C, 34,5 MPa) von 93 kg m⁻³ bei Reaktionsbedingungen 0,003 mol L⁻¹. Damit wäre die Angabe von *Yu et al.* bei Reaktionsbedingungen deutlich zu hoch, bei Standardbedingungen hingegen sinnvoll.
- Allgemein können Stoffmengenkonzentrationen > 0,4 mol L⁻¹ sich nur auf Standardbedingungen beziehen: Die Löslichkeit von Glucose in Wasser wird in [Kir-1965] bei 25 °C und Umgebungsdruck mit 51 % (g g⁻¹) angegeben. Dies entspricht bei Standardbedingungen einer Stoffmengenkonzentration von ca. 4 mol L⁻¹ und bei Reaktionsbedingungen in überkritischem Wasser mit einer typischen Dichte von 100 kg m⁻³ nur ca. 0,4 mol L⁻¹. Das heißt selbst wenn die Feedlösung so konzentriert wie möglich angesetzt wurde, kann maximal eine Endkonzentration von ca. 0,4 mol L⁻¹ im Reaktor realisiert werden. Damit sind Stoffmengenkonzentrationen in [Lee-2002, Yu-1993] auf Standardbedingungen bezogen.
- Wird von dem gleichen Autor oder einem Mitglied der gleichen Arbeitsgruppe von ähnlichen Experimenten berichtet, werden in den unterschiedlichen Publikationen erwähnte Massenanteile und Stoffmengenkonzentrationen verglichen. So werden in einer Arbeit der Gruppe von *Antal* für die Feedlösung ein Massenanteile an Glucose von 22 % (g g⁻¹) und eine Stoffmengenkonzentrationen von 1,2 mol L⁻¹ genannt

[Xu-1996]. Eine Angabe, die nur bei Standardbedingungen konsistent ist. Hieraus erschließt sich, dass vermutlich auch andere Mitarbeiter von *Antal* wie z. B. in [Ant-1994, Yu-1993] die eingesetzte Feedkonzentration bei Standardbedingungen angeben. Ähnlich kann bei [Kab-1999, Kab197a] und [Kru-1999, Sch-2000, Sin-2003] argumentiert werden.

Definition der „Product-Yield“-Ausbeute A_{py}

Bezogen auf eine Reaktion des Eduktes E zu den Produkten P nach Gleichung (12.6) findet sich abweichend von der herkömmlichen Ausbeutedefinition (12.7) in der Fachliteratur der Vergasung von Glucose die Definition (12.8). Zur Unterscheidung von der herkömmlichen Ausbeutedefinition trägt diese Definition in dieser Arbeit den Index py .



$$A_i = \frac{\nu_{\text{Edukt}} \cdot \dot{n}_{i,\text{aus}}}{\nu_i \cdot \dot{n}_{\text{Edukt, ein}}} \quad (12.7)$$

$$A_{py,i} = \frac{\dot{n}_{i,\text{aus}}}{\dot{n}_{\text{Edukt, ein}}} \quad (12.8)$$

mit ν_i = stöchiometrischer Koeffizient der Substanz i

$\dot{n}_{i,\text{aus}}$ = Stoffmengenstrom des Produktes i aus dem Reaktor in mmol min^{-1}

$\dot{n}_{\text{Edukt, ein}}$ = Stoffmengenstrom an Edukt in den Reaktor in mmol min^{-1}

Abschätzung des Konvertierungsgleichgewichts bei 600 °C und 40 MPa

Das Konvertierungsgleichgewicht verschiebt sich mit zunehmender Temperatur auf die Seite der Edukte CO und Wasser. Daher soll als konservative Abschätzung die Gleichgewichtseinstellung bei 600 °C und 40 MPa berechnet werden. Bei 500 °C und 40 MPa ergeben sich noch höhere CO₂- und H₂-Stoffmengenanteile im Gleichgewicht. Ausgehend von einer angenommenen Reaktionsmischung von 5,0 % (g g⁻¹) (= 3,3 % (mol mol⁻¹)) CO in Wasser ergibt sich der nachfolgende Ansatz.

Da die Wassermenge in großem Überschuss vorliegt und bei der Konvertierungsreaktion etwa gleich bleibt, kann sie über das Anfangsmolverhältnis zu CO und dessen Anfangsstoffmengenanteil ausgedrückt werden.

$$y(\text{H}_2\text{O}) \approx 30 y_0(\text{CO}) \quad (12.9)$$

mit y_i = Stoffmengenanteil der Substanz i in mol mol⁻¹

$y_{i,0}$ = Anfangsstoffmengenanteil der Substanz i in mol mol⁻¹

Von CO reagiert die Menge x ab.

$$y(\text{CO}) = y_0(\text{CO}) - x \quad (12.10)$$

Nach [Hir-1993] ergibt sich nach Herausrechnen der Fugazitätskoeffizienten bei 600 °C und 40 MPa eine auf Stoffmengenanteile bezogene Gleichgewichtskonstante K_y von 0,49. CO₂ und H₂ werden in dem Maße gebildet, wie CO abreagiert. Damit folgt:

$$K_y = \frac{y(\text{H}_2) y(\text{CO}_2)}{y(\text{H}_2\text{O}) y(\text{CO})} = \frac{x^2}{30 y_0(\text{CO}) (y_0(\text{CO}) - x)} \quad (12.11)$$

Nach Umformung ergibt sich eine quadratische Gleichung, die nach x aufgelöst werden kann und nur eine chemisch sinnvolle (positive) Lösung liefert.

$$x^2 + 30 y_0(\text{CO}) K_y x - 30 y_0^2(\text{CO}) K_y = 0 \rightarrow x = 0,94 y_0(\text{CO}) \quad (12.12)$$

Das heißt zur vollständigen Gleichgewichtseinstellung reagieren 94 % des CO mit Wasser zu CO₂ und H₂ ab. Die resultierende Gleichgewichtsmischung besteht aus ca. 16-mal so viel mol CO₂ bzw. H₂ wie mol CO.

Löslichkeit von CO₂ in Wasser in Abhängigkeit vom pH-Wert

Ein Liter Wasser löst bei 20 °C 0,9 Liter gasförmiges CO₂ unter Atmosphärendruck. Es resultiert eine Konzentration von 38 mmol L⁻¹ gelöstem CO₂. Da in der Umgebungsluft 0,03 % (L L⁻¹) CO₂ enthalten sind und der CO₂-Partialdruck damit 0,0003 bar beträgt, lösen sich in der Umgebungsluft ausgesetzten wässrigen Lösungen ca. 1·10⁻² mmol L⁻¹ CO₂. Gelöstes CO₂ reagiert in geringem Umfang mit Wasser zu Kohlensäure H₂CO₃, welche wiederum in H⁺, HCO₃⁻ und CO₃²⁻ dissoziiert. Da bei Standardbedingungen nur 0,2 % des physikalisch gelösten CO₂ als Kohlensäure vorliegen, wird nachfolgend gemäß [Hol-1995b] vereinfachend mit der „scheinbaren Dissoziationskonstanten“ K_{c1} gerechnet. Zum Ausgleich der Einheiten ist die Standardkonzentration $c^\circ = 1 \text{ mol L}^{-1}$ in den Gleichungen der beiden Dissoziationsgleichgewichte eingefügt.

$$K_{c1} = \frac{c(\text{H}^+) c(\text{HCO}_3^-)}{c(\text{CO}_2) c^\circ} = 4,5 \cdot 10^{-7} \quad (12.13)$$

$$K_{c2} = \frac{c(\text{H}^+) c(\text{CO}_3^{2-})}{c(\text{HCO}_3^-) c^\circ} = 4,8 \cdot 10^{-11} \quad (12.14)$$

Damit lassen sich in Abhängigkeit vom pH -Wert die tabellierten Gleichgewichtskonzentrationen der einzelnen Spezies berechnen.

Tabelle 12.1: Berechnete Gleichgewichtskonzentrationen an CO_2 , HCO_3^- und CO_3^{2-} in wässriger Lösung an Umgebungsluft bei 20 °C.

pH -Wert	5	7	9
$c(\text{CO}_{2,\text{aq}}) / \text{mmol L}^{-1}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$
$c(\text{HCO}_3^-) / \text{mmol L}^{-1}$	$4,4 \cdot 10^{-4}$	$4,4 \cdot 10^{-2}$	4,4
$c(\text{CO}_3^{2-}) / \text{mmol L}^{-1}$	$2,1 \cdot 10^{-9}$	$2,1 \cdot 10^{-5}$	$2,1 \cdot 10^{-1}$
insgesamt gelöstes $\text{CO}_2 / \text{mmol L}^{-1}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$5,4 \cdot 10^{-2}$	4,6

Typische CO_2 -Gehalte von Reaktorproben lagen bei 4 - 40 mmol L^{-1} . Selbst bei basischen Proben mit pH 9 ist demnach bei CO_2 -Gehalten $> 4,6 \text{ mmol L}^{-1}$ mit der Zeit ein Ausgasen von CO_2 zu erwarten. Die Proben wurden nach der Probenahme bei -25 °C eingefroren gelagert und vor der Analyse des CO_2 -Gehalts über mehrere Stunden wieder aufgetaut. Da die Proben-
gläschen flüssigkeitsdicht, aber nicht gasdicht schlossen, ist möglicherweise ein Ausgasen von CO_2 für zu geringe gemessene CO_2 -Gehalte verantwortlich.

C Analytik

IR-Absorptionsmessgerät und magnetomechanischer Sauerstoffanalysator

Die Volumenanteile an Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Sauerstoff im Gasstrom wurden bei allen Versuchen zu Oxidationen in überkritischem Wasser mit einem modular aufgebauten Gerätesystem für die Prozessanalyse bestimmt. Dieses System besteht aus zwei separat durchströmbaren Geräten, die ständig den Abgasstrom der Hochdruckanlage auf CO, CO₂ und O₂ analysieren können. Das eine Gerät (URAS 14) beinhaltet neben der Zentraleinheit ein IR-Absorptionsmessgerät zur Bestimmung von CO und CO₂ bis jeweils 100 % (L L⁻¹). Im zweiten Gerät (Magnos 16) ist ein magnetomechanischer Sauerstoffanalysator untergebracht, der bis zu 100 % (L L⁻¹) Sauerstoff messen kann. Die Nullpunkte der Geräte wurden durch Durchleiten von reinem Stickstoffgas eingestellt. Die Kalibrierung des IR-Gerätes geschah zusätzlich mit intern eingebauten Kalibrierküvetten.

„ION-300“-HPLC-System

Analysenbedingungen:

- Eluent: 0,002 mol L⁻¹ Schwefelsäure
- Entgaser: Degasys, Firma Uniflows Co.
- Eluentpumpe: Pro Star 210, Firma Varian
- Eluent Durchfluss: 0,5 mL min⁻¹
- Säule: ION-300 Kationen-Austauschersäule, Firma Interaction Chromatography
- Säulentemperatur: 25 - 70 °C (temperiert mit Säulenofen)
- Automatischer Probengeber: Marathon, Firma Spark
- Brechungsindex Detektor: Pro Star 350, Firma Varian, auf 40 °C temperiert
- UV-Vis Detektor: BT 8200, Firma Biotronik GmbH.

Die Chromatogramme wurden mit der Software *Star Chromatography Workstation, Version 5* der Firma Varian ausgewertet. Die Analyse via HPLC wurde an frisch entnommenen Reaktorproben (vor Lagerung bei -25 °C) durchgeführt. Um eine Schädigung der Säule durch gelöste Metallionen auszuschließen, wurden 230 ± 30 mg eines Ionenaustauschers (Amberlite IR-120, H⁺ Form) zu 2,5 mL jeder Reaktorprobe gegeben. Nach 10 min intensiver Durch-

mischung und anschließendem Filtrieren konnten die Proben injiziert werden. Diese Proben-
vorbehandlung wurde bereits in mehreren Arbeiten verwandt, in denen auch gezeigt wurde,
dass sich die Probenzusammensetzung durch die Behandlung mit Ionenaustauscher nicht
ändert [Bic-2002, Hir-2003].

Beispiel-Chromatogramm:

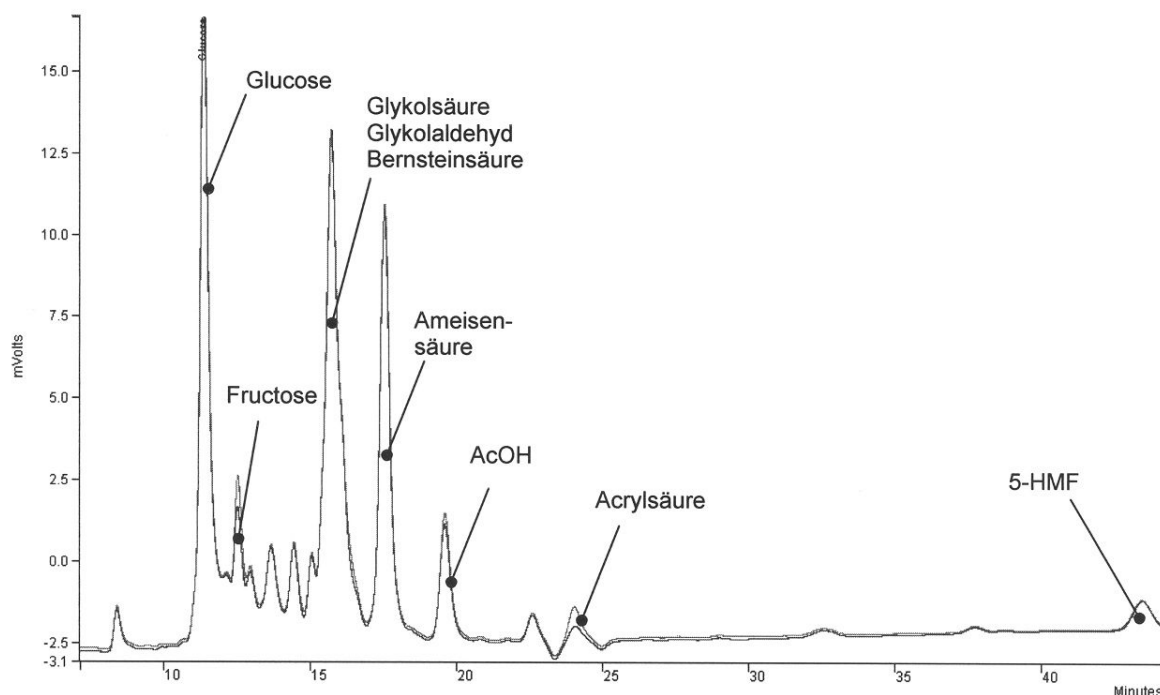


Abb. 12.1: Produktidentifikation auf dem „ION-300“-System bei 50° C Säulentemperatur durch Spiken. Zu 0,7 g Reaktorausgang wurden 0,01 g einer wässrigen Lösung von jeweils 1 % (g g^{-1}) Fructose, Essigsäure und Acrylsäure gegeben. Bei Zuwachs eines relevanten Produktpeaks im Chromatogramm durch die zugespikete Substanz handelte es sich um ein mögliches Reaktionsprodukt.

Die *qualitative* Analyse der Reaktorproben wurden zunächst wie bei vorangehenden Arbeiten bei 50 °C Säulentemperatur durchgeführt [Bic-2002, Hir-1999], später bei 25 - 70 °C. Hierzu wurden Einzelsubstanzen zu Proben gespikt (siehe Abb. 12.1) und die Chromatogramme des Brechungsindex- und des UV-Detektors (200 und 230 nm Wellenlänge) hinsichtlich des Anwachsens eines Peaks betrachtet. So wiesen z. B. bei Proben der Glucoseoxidation mit dem UV-Detektor aufgenommene HPLC-Chromatogramme über die Retentionszeiten und die hohe Signalthöhe auf die Bildung von 5-HMF, Furfural und Acrylsäure hin.

Eine Variation der Säulentemperatur ergab für die *quantitative Analyse* je nach Trennproblem folgende optimale Säulentemperaturen: 58 °C bei oxidativen Glucoseversuchen und 25 °C bei hydrothermalen Glucoseversuchen und bei allen Versuchen mit Alanin und Glycin. Nur das Chromatogramm des Brechungsindex-Detektors wurde quantitativ ausgewertet.

Tabelle 12.2: Retentionszeiten (in min) der für Glucoseversuche getesteten Substanzen bei verschiedenen Säulentemperaturen in alphabetischer Sortierung. K: auf diese Substanz wurde kalibriert, HP (Hauptprodukt): kann maximal einem hohen Peak zugeordnet werden, NP (Nebenprodukt): kann maximal einem mittelhohen Peak zugeordnet werden, i.S. (in Spuren): kann nur einem kleinen Peak zugeordnet werden, -: kann ausgeschlossen werden, ?: unklare Datenlage, *: aus UV-Absorption bei 200 nm und 230 nm Hinweis auf diese Substanz und **: Doppelpeak mit starkem Tailing.

Substanz		25 °C	35 °C	50 °C	58 °C	ID
Aceton				28,5		-
Acetonylacetone				32,6		-
Acetaldehyd		21,8		23,4		i.S.
Acetylacetone				32,7		i.S.?
Acrylsäure		24,9	24,4	23,7	23,2	i.S.*
Ameisensäure	K	17,9	17,6	17,3	17,1	HP
1,6-Anhydroglucose	K	16,5	16,2	15,8	15,6	NP
Arabinose		13,5	13,4	13,4	13,4	i.S.?
Bernsteinsäure	K	16,3	15,8	15,2	14,8	NP
Brenztraubensäure				10,4		i.S.?
2,3-Butandion				20,7		-
Buten-2-on				25 + 30**		-
Citronensäure			9,6	9,7		-
Diglykolsäure				12,7		i.S.?
Dihydroxyacetone		17,7	17,5	17,3	17,1	i.S.
Erythrose			14,8	14,8	14,8	i.S.
Essigsäure	K	19,8	19,6	19,3	19,1	NP
Ethandiol				20,4		-
Ethanol				27,0		-
Formaldehyd	K	17,1	17,1	17,2	17,1	NP
Fructose	K	12,3	12,3	12,3	12,3	HP
Furfural	K	77-78	70-71	62-63	57-58	NP*
Galactose			12,0	12,1	12,1	NP?
Glucose	K	11,0	11,0	11,1	11,2	Edukt
Gluconsäure				10,9		-
Glycerinaldehyd	K	13,9	14,0	14,2	14,3	i.S.
Glycerinsäure			13,7	13,5	13,4	i.S.
Glykolaldehyd	K	15,1	15,3	15,5	15,6	HP
Glykolsäure	K	15,9	15,7	15,4	15,3	NP
Glyoxal			12,6	12,6	12,7	i.S.
Glyoxylsäure			11,6	11,5		-
5-HMF	K	53,0	48,6	42,8-43,3	40,4	NP*

Substanz		25 °C	35 °C	50 °C	58°C	ID
Hydroxyaceton	K	23,3	22,9	22,3	21,9	NP
Lävulinsäure			22,7	21,4	20,8	i.S.
Isomaltulose				8,7		-
Malonsäure			12,2	11,9		-
Mannose	K	12,0	11,9	12,0	12,0	NP
Methanol	K	23,2	23,5	23,9	23,8	NP
Milchsäure	K	16,3	16,2	16,1	16,0	HP
Oxalsäure				7,0		-
Propionsäure		23,8		23,0		-
Pyrualdehyd	K	14,8	15,0	15,2	15,3	NP
Ribose				14		-
Schleimsäure			9,0	9,1		
Weinsäure				10,2		-
Xylose			12,0	12,1	12,1	i.S.?

Formaldehyd, Ameisensäure und Dihydroxyaceton eluieren sowohl bei 50 °C als auch bei 58 °C Säulentemperatur zur gleichen Zeit. Nach den vermessenen ¹H-NMR-Spektren entsteht aber nur wenig Dihydroxyaceton und Formaldehyd- und Ameisensäurepeak trennen sich bei 25 °C Säulentemperatur.

Tabelle 12.3: Retentionszeiten der für Aminosäureversuche mit dem „ION-300“-System quantifizierten Substanzen bei 25 °C Säulentemperaturen in alphabetischer Sortierung.

Substanz	Retentionszeit / min	ID
Acetaldehyd	21,8	HP
Acetamid	69,7	NP
Ameisensäure	17,8	NP
Diketopiperazin	29,7	NP
Essigsäure	19,8	HP
Formaldehyd	17,1	NP
Glykolsäure	16,0	NP
Methanol	23,1	NP
Milchsäure	16,3	HP
Propionsäure	23,8	NP

Zur optimalen Ausnutzung des durch die Detektorempfindlichkeit begrenzten Analysenbereichs, wurden Kalibrierlösungen in 5 Konzentrationsstufen von 0,002 bis 0,8 % (g g⁻¹) angesetzt und im Kühlschrank gelagert. Die Gültigkeit der Kalibrierung wurde wöchentlich überprüft und bei Bedarf eine Neukalibrierung durchgeführt. Für die Kalibrierung auf Milchsäure wurde zunächst eine 20 % (g g⁻¹)-ige wässrige Milchsäurelösung 12 h unter

Rückfluss erhitzt, um vorhandene Milchsäuredimere zu Monomeren zu zersetzen [Ott-2004]. Der genaue Gehalt an Milchsäure wurde über Titration mit 0,1 N NaOH-Lösung (Indikator Phenolphthalein) bestimmt und Kalibrierlösungen gewünschter Konzentration angesetzt. Reaktorproben mit höherer als kalibrierter Substanzkonzentration wurden zuvor verdünnt.

„Luna SCX“-HPLC-System

Analysenbedingungen:

- Eluent: 24 ml 8,5 %-ige (g g^{-1}) Phosphorsäure und 8,165 g KH_2PO_4 mit Acetonitril/Wasser-Gemisch (47:53 L L^{-1}) auf 1 L aufgefüllt
- Entgaser: Degasys, Firma Uniflows Co.
- Eluentpumpe: K500 10 ml HPLC-Pumpe, Firma Knauer
- Eluent Durchfluss: $0,4 \text{ mL min}^{-1}$
- Säule: Luna SCX starke Kationen-Austauschersäule, Firma Phenomenex
- Säulentemperatur: 40°C (temperiert mit Säulenofen)
- Automatischer Probengeber: Marathon Basic, Firma Spark
- Brechungsindex Detektor: Differenzialrefraktometer, Firma Knauer, auf 40°C temperiert
- UV-Vis Detektor: Variable Wavelength Monitor, Firma Knauer.

Der pH -Wert von Reaktorproben wurde durch Zugabe einer 9,0%-igen (g g^{-1}) KH_2PO_4 -Lösung im Verhältnis Lösung zu Probe von 1:10 (L L^{-1}) gepuffert. Die Chromatogramme wurden ebenfalls mit der Software *Star Chromatography Workstation, Version 5* der Firma Varian ausgewertet.

Tabelle 12.4: Retentionszeiten der für Aminosäureversuche mit dem „Luna SCX“-System quantifizierten Substanzen bei 40°C Säulentemperaturen in alphabetischer Sortierung.

Substanz	Retentionszeit / min	ID
Alanin	11,4-13,7	Edukt
Ammoniumion NH_4^+	20,2	HP
Ethylamin	20,8-22,2	HP
Glycin	11,4-13,7	Edukt
Methylamin	20,8-22,2	HP

Es wurden Kalibrierlösungen in 7 Konzentrationen von 0,02 - 1,6 % (g g⁻¹) angesetzt und im Kühltank aufbewahrt. Auch hier wurde wöchentlich eine Kalibrierprüfung durchgeführt.

Beispiel-Chromatogramm:

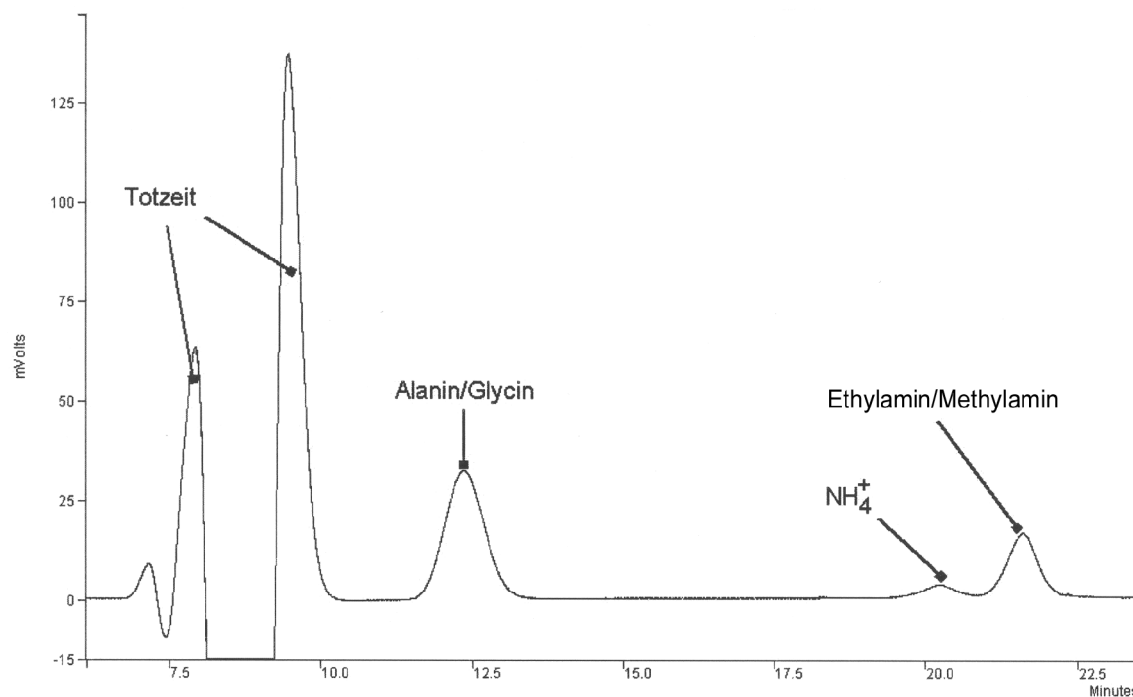


Abb. 12.2: Mit dem „Luna SCX“-System aufgenommenes Chromatogramm. Sowohl die Aminosäuren als auch die Amine eluieren zu jeweils gleichen Zeiten.

NMR

Alle ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren wurden mit einem *500/126 MHz FID-Spektrometer Avance 500* der Firma Bruker aufgenommen. Zur Messung der ^1H -Spektren wurde ein Pulsprogramm mit Wasserunterdrückung genutzt. Als Locksubstanz wurde D_6 -Aceton oder D_6 -Dimethylsulfoxid (DMSO) zugegeben.

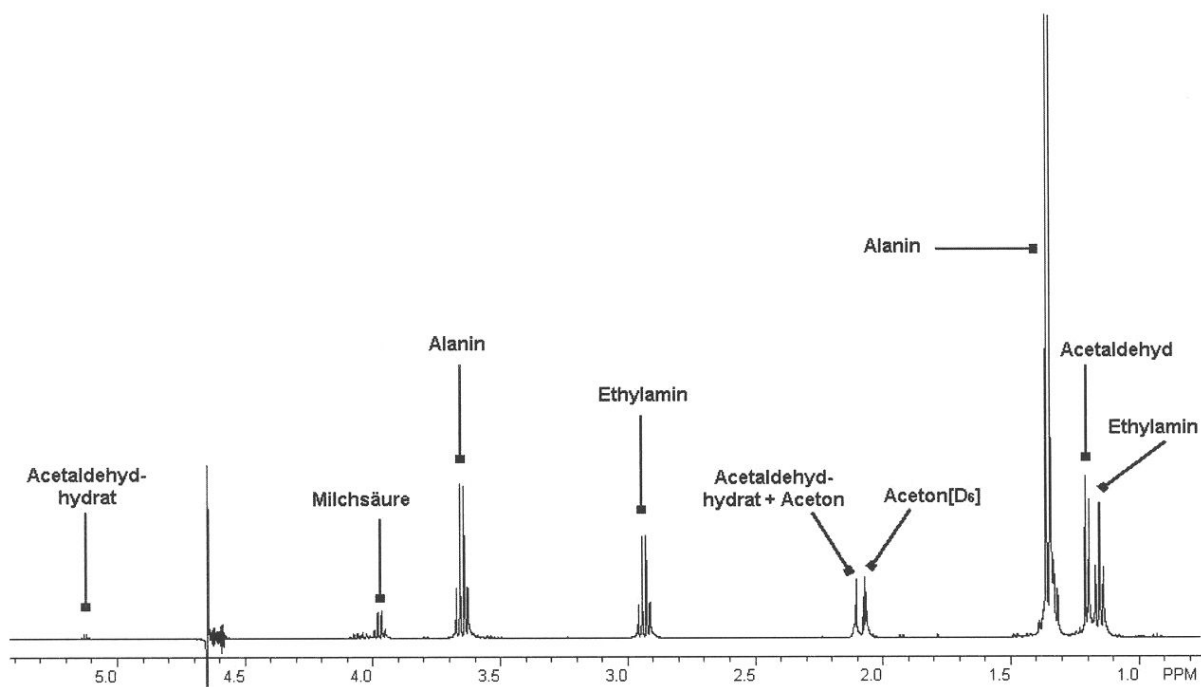


Abb. 12.3: ^1H -NMR Spektrum einer Reaktorprobe der hydrothermalen Zersetzungsversuche von Alanin.

Die in der folgenden Tabelle aufgeführte NMR-Daten wurden durch Zuspiken von Einzelsubstanzen zu aufkonzentrierten Reaktorproben bestimmt. Zum Vergleich sind soweit bekannt Literaturdaten vermerkt.

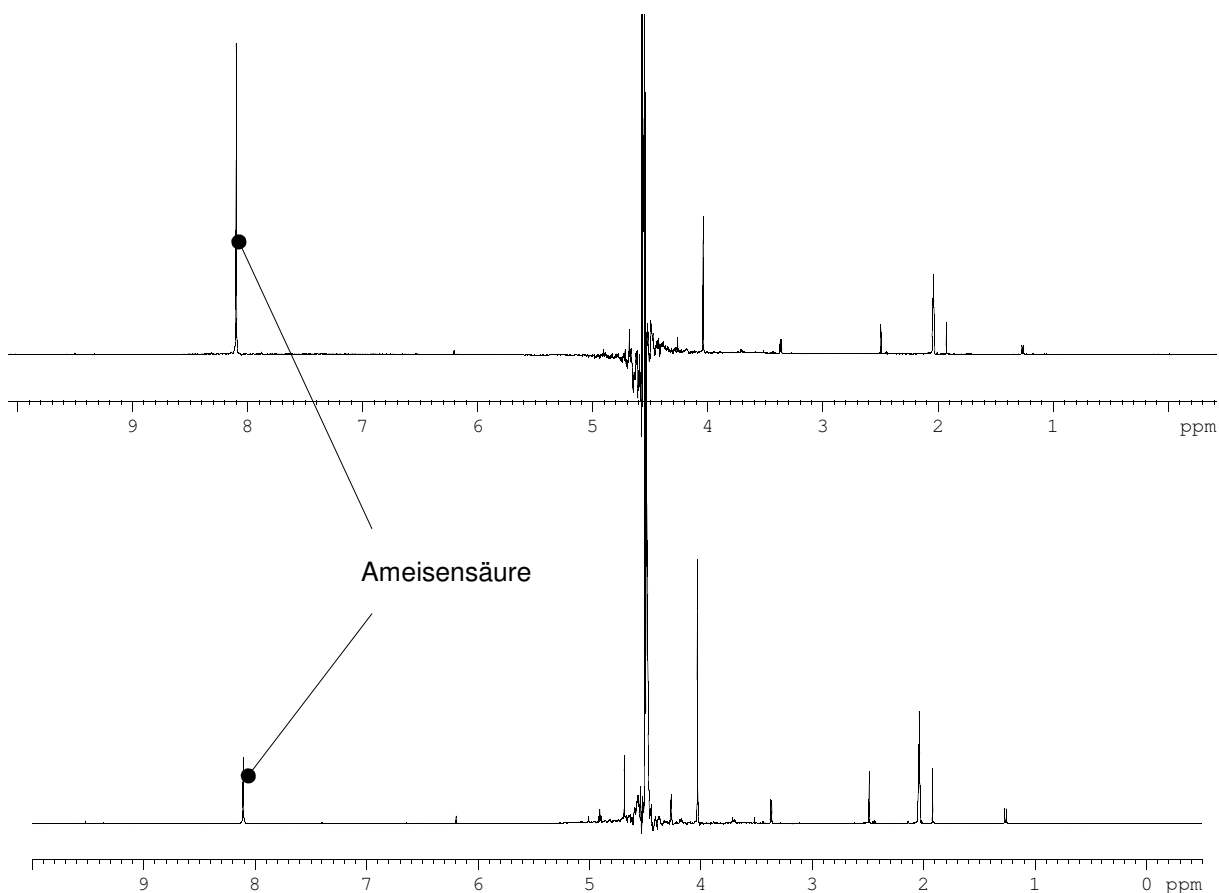


Abb. 12.4: Produktidentifikation über Spikes einer aufkonzentrierten Reaktorprobe, hier am Beispiel der Ameisensäure. Unten das Ausgangsspektrum, oben das Spektrum nach Zugabe von Ameisensäure.

Tabelle 12.5: NMR-Daten in H_2O (+ wenig $[\text{D}_6]$ -Aceton oder $[\text{D}_6]$ -Dimethylsulfoxid) / D_2O in alphabetische Sortierung. ^1H -NMR-Daten sind auf das $[\text{D}_6]$ -Aceton-Signal bei 2.04 ppm, das $[\text{D}_6]$ -Dimethylsulfoxid-Signal bei 2.49 ppm oder das D_2O -Signal bei 4.65 ppm bezogen [Hes-1995]. Aldehyde liegen überwiegend als Hydrate vor, k.A.: keine Angabe gemacht, *: in ^1H -NMR Aufnahmen von Reaktorproben nicht vorgefunden.

Substanz	NMR-Daten ^1H und ^{13}C
Acetaldehyd	^1H (500 MHz, H_2O): $\delta = 2.06$ (d, CH_3CHO), 9.5 (q, CH_3CHO), $J_{1,2} = 3$ Hz
Literatur [SDB-2004]	^1H (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.20$ (d, CH_3CHO), 9.79 (q, CH_3CHO)
Acetaldehyd-Hydrat	^1H (500 MHz, H_2O): $\delta = 1.20$ (d, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})_2$), 5.13 (q, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})_2$), $J_{1,2} = 5,2$ Hz

Substanz	NMR-Daten ^1H und ^{13}C
Acetamid	^1H (500 MHz, H_2O): $\delta = 1.82$ (s, CH_3CONH_2) ^{13}C (126 MHz, H_2O): $\delta = 23$ (C-2)
Literatur [SDB-2004]	^1H (90 MHz, D_2O): $\delta = 2.00$ (s, $\text{CH}_3\text{COONH}_2$) ^{13}C (50 MHz, D_2O): $\delta = 22$ (C-2), 178 (C-1)
Acetat-Ion (Ammoniumacetat)	^1H (500 MHz, H_2O): $\delta = 1.72\text{--}1.78$ (s, $\text{CH}_3\text{COO}^-\text{NH}_4^+$) ^{13}C (126 MHz, H_2O): $\delta = 21$ (C-2), 179 (C-1)
Literatur [SDB-2004]	^1H (300 MHz, D_2O): $\delta = 1.92$ (s, $\text{CH}_3\text{COONH}_4$) ^{13}C (22,5 MHz, CDCl_3): $\delta = 24$ (C-2), 182 (C-1)
Alanin	^1H (500 MHz, H_2O): $\delta = 1.36$ (d, $\text{H}_2\text{NC}(\text{CH}_3)\text{HCOOH}$), 3.66 (q, $\text{H}_2\text{NC}(\text{CH}_3)\text{HCOOH}$), $J_{2,3} = 7,6$ Hz ^{13}C (126 MHz, D_2O): $\delta = 16$ (C-3), 50 (C-2), 175 (C-1)
Literatur [SDB-2004]	^1H (90 MHz, D_2O): $\delta = 1.48$ (d, $\text{H}_2\text{NC}(\text{CH}_3)\text{HCOOH}$), 3.78 (q, $\text{H}_2\text{NC}(\text{CH}_3)\text{HCOOH}$) ^{13}C (22,5 MHz, D_2O): $\delta = 17$ (C-3), 51 (C-2), 176 (C-1)
Ameisensäure	^1H (500 MHz, H_2O): $\delta = 8.11$ (s, HCOOH) ^{13}C (126 MHz, H_2O): $\delta = 167$
Literatur [SDB-2004]	^1H (400 MHz, D_2O): $\delta = 8.26$ (s, HCOOH) ^{13}C (15 MHz, CDCl_3): $\delta = 166$
Bernsteinsäure	^1H (500 MHz, H_2O): $\delta = 2.51$ (s, $(-\text{CH}_2\text{COOH})_2$) ^{13}C (126 MHz, H_2O): $\delta = 30$ (C-2, C-3), 180 (C-1, C-4)
Literatur [SDB-2004]	^1H (400 MHz, D_2O): $\delta = 2.67$ (s, $(-\text{CH}_2\text{COOH})_2$) ^{13}C (23 MHz, D_2O): $\delta = 32$ (C-2, C-3), 180 (C-1, C-4)
Diglykolsäure (*)	^1H (500 MHz, H_2O): $\delta = 4.11$ (s, $\text{O}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$)
Literatur [SDB-2004]	^1H (300 MHz, D_2O): $\delta = 4.30$ (s, $\text{O}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$) ^{13}C (25 MHz, D_2O): $\delta = 66$ (C-2, C-3), 174 (C-1, C-4)
Dihydroxyaceton	^1H (500 MHz, H_2O): $\delta = 4.26$ (s, $\text{HOCH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{OH}$) ^{13}C (126 MHz, H_2O): $\delta = 66$ (C-1, C-3)
Diketopiperazin	^1H (500 MHz, H_2O): $\delta = 3.85$ (s, $(\text{HNCH}_2\text{CO})_2$)
Literatur [SDB-2004]	^1H (400 MHz, DMSO): $\delta = 3.35$ (s, $(\text{HNCH}_2\text{CO})_2$)
Essigsäure	^1H (500 MHz, H_2O): $\delta = 1.93$ (s, CH_3COOH) ^{13}C (126 MHz, H_2O): $\delta = 22$ (C-2), 178 (C-1)
Literatur [Dil-1980, Hes-1995]	^1H (60 MHz, H_2O): $\delta = 2.08$ (s, CH_3COOH) ^{13}C (k.A., CDCl_3): $\delta = 21$ (C-2), 178 (C-1)

Substanz	NMR-Daten ^1H und ^{13}C
Ethylamin	^1H (500 MHz, H_2O): $\delta = 1.15$ (t, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$), 2.93 (q, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$), $J_{1,2} = 7,5$ Hz ^{13}C (126 MHz, H_2O): $\delta = 13$ (C-2), 36 (C-1)
Literatur [Hes1995, SDB-2004]	^1H (k.A., CDCl_3): $\delta = 1.10$ (t, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$), 2.74 (q, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$) ^{13}C (25 MHz, CDCl_3): $\delta = 19$ (C-2), 37 (C-1)
Formaldehyd-Hydrat	^1H (500 MHz, H_2O): $\delta = 4.68$ (s, $\text{CH}_2(\text{OH})_2$) ^{13}C (126 MHz, H_2O): $\delta = 83$
Literatur [Dan-1976, Alb-1986]	^1H (220 MHz, H_2O): $\delta = 4.65$ (s, $\text{CH}_2(\text{OH})_2$) ^{13}C (23 MHz, H_2O): $\delta = 85$
Furfural	^1H (500 MHz, H_2O): $\delta = 6.62$ (dd, 4-H), 7.43 (d, 3-H), 7.73 (d, 5-H), 9.35 (s, 1-H)
Literatur [SDB-2004]	^1H (90 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.63$ (m, 4-H), 7.30 (d, 3-H), 7.73 (d, 5-H), 9.67 (s, 1-H), $J_{3,4} = 3,6$ Hz, $J_{4,5} = 1,7$ Hz
Glycerinaldehyd (*)	^1H (500 MHz, D_2O): $\delta = 3.42$ -3.49 (m), 3.60 (dd), 4.80 (d) ^{13}C (126 MHz, D_2O): $\delta = 62$ (C-3), 74 (C-2), 90 (C-1)
Literatur [Ser-1979]	^{13}C (k.A., H_2O): $\delta = 63$ (C-3), 76 (C-2), 91 (C-1)
Glycerinsäure (*)	^1H (500 MHz, H_2O): $\delta = 3.72$ (d, $\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$), 4.22 (t, $\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$) ^{13}C (126 MHz, H_2O): $\delta = 65$ (C-3), 73 (C-2), 177 (C-1)
Literatur [Cal-1987]	^1H (k.A., k.A.): $\delta = 3.7$, 4.1 ^{13}C (k.A., k.A.): $\delta = 65$, 74, 180
Glycin	^1H (500 MHz, H_2O): $\delta = 3.35$ (s, $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$)
Literatur [SDB-2004]	^1H (300 MHz, D_2O): $\delta = 3.57$ (s, $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$)
Glykolaldehyd-Hydrat	^1H (500 MHz, H_2O): $\delta = 3.36$ (d, $\text{HC}(\text{OH})_2\text{CH}_2\text{OH}$), 4.91 (t, $\text{HC}(\text{OH})_2\text{CH}_2\text{OH}$), $J_{1,2} = 5,0$ Hz ^{13}C (126 MHz, H_2O): $\delta = 66$ (C-2), 91 (C-1)
Literatur [Col-1971, Sei-1973, Ser-1979]	^1H (60 MHz, D_2O): $\delta = 3.6$ (d, $\text{HC}(\text{OH})_2\text{CH}_2\text{OH}$), 5.1 (t, $\text{HC}(\text{OH})_2\text{CH}_2\text{OH}$), $J_{1,2} = 5,0$ Hz ^{13}C (k.A., H_2O): $\delta = 66$ (C-2), 91 (C-1)
Glykolsäure (pH 2,5 - 3,5) (pH 7 - 9)	^1H (500 MHz, H_2O): $\delta = 4.03$ (s, HOOCCH_2OH) ^1H (500 MHz, H_2O): $\delta = 3.74$ (s, HOOCCH_2OH) ^{13}C (126 MHz, H_2O): $\delta = 61$ (C-2)
Literatur [Dil-1980, SDB-2004]	^1H (60 MHz, D_2O): $\delta = 4.2$ (s, HOOCCH_2OH) ^{13}C (25 MHz, D_2O): $\delta = 60$ (C-2) ^1H (500 MHz, H_2O): $\delta = 3.74$ (s, HOCH_2COOH)

Substanz	NMR-Daten ^1H und ^{13}C
5-HMF	^1H (500 MHz, H_2O): $\delta = 4.69$ (s, 6-H), 6.54 (d, 4-H), 7.40 (d, 3-H), 9.35 (s, 1-H), $J_{3,4} = 3,6$ Hz ^{13}C (126 MHz, H_2O): $\delta = 181$ (C-1)
Literatur [SDB-2004]	^1H (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 4.69$ (s, 6-H), 6.52 (d, 4-H), 7.23 (d, 3-H), 9.53 (s, 1-H), $J_{3,4} = 3,5$ Hz ^{13}C (50 MHz, CDCl_3): $\delta = 57$ (C-6), 110 (C-4), 123 (C-3), 152 (C-2), 161 (C-5), 178 (C-1)
Hydroxyaceton	^1H (500 MHz, H_2O): $\delta = 2.00$ (s, $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{OH}$), 4.23 (s, $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{OH}$)
Literatur [SDB-2004]	^1H (90 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.17$ (s, $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{OH}$), 4.26 (s, $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{OH}$) ^{13}C (15 MHz, H_2O): $\delta = 25$ (C-3), 69 (C-1), 208 (C-2)
Methanol	^1H (500 MHz, H_2O): $\delta = 3.20$ (s, CH_3OH)
Literatur [SDB-2004]	^1H (90 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.42$ (s, HCOOH)
Methylamin	^1H (500 MHz, H_2O): $\delta = 2.42$ (s, H_2NCH_3)
Literatur [Hes-1995]	^1H (k.A., CDCl_3): $\delta = 2.47$ (s, H_2NCH_3)
Milchsäure (pH 2,5 - 3,5)	^1H (500 MHz, H_2O): $\delta = 1.27$ (d, $\text{HOOCCH}(\text{OH})\text{CH}_3$), 4.19 (q, $\text{HOOCCH}(\text{OH})\text{CH}_3$)
(pH 7 - 9)	^1H (500 MHz, H_2O): $\delta = 1.22$ (d, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$), 3.97 (q, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$), $J_{2,3} = 7,2$ Hz ^{13}C (126 MHz, H_2O): $\delta = 21$ (C-3), 68 (C-2), 177 (C-1)
Literatur [Dil-1980, Hes-1995]	^1H (60 MHz, D_2O): $\delta = 1.5$ (d, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$), 4.4 (q, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$) ^{13}C (k.A., CDCl_3): $\delta = 20$ (C-3), 66 (C-2), 177 (C-1)
Propionsäure (pH 7 - 9)	^1H (500 MHz, H_2O): $\delta = 0.93$ (t, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$), 2.05 (q, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$), $J_{2,3} = 7,8$ Hz ^{13}C (126 MHz, H_2O): $\delta = 9$ (C-3), 29 (C-2)
Literatur [SDB-2004]	^1H (90 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.16$ (t, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$), 2.38 (q, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$), 11,7 (s, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$) ^{13}C (126 MHz, H_2O): $\delta = 9$ (C-3), 28 (C-2), 181 (C-1)
Pyruvaldehyd-Hydrat	^1H (500 MHz, H_2O): $\delta = 2.14$ (s, $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}(\text{OH})_2$), 5.09 (s, $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}(\text{OH})_2$) ^{13}C (126 MHz, H_2O): $\delta = 26$ (C-3), 91 (C-1)

Des Weiteren konnte aufgrund der erwarteten ^1H -NMR-Signalmuster für folgenden Substanzen ein Vorkommen in signifikanter Menge ausgeschlossen werden.

Tabelle 12.6: Aufgrund des Signalmusters ausgeschlossenen Substanzen.

Substanz	erwartetes ^1H -NMR-Signalmuster
Ethanol	Quartett und Triplett
Glycerin	Dublett und Quintett mit Signalintegralen 4H:1H
3-Hydroxypropionsäure	Triplett und Triplett
Propanalhydrat	Dublett-Quartett, Triplett und Triplett
1,2-Propandiol	Dublett, Quartett-Triplett und Dublett
1,3-Propandiol	Triplett und Quintett
1-Propanol	Triplett, Triplett-Quartett und Triplett
2-Propanol	Dublett und Septett

D Auswertung der Messungen

Aus den gemessenen Rohdaten berechnen sich zunächst die folgenden Größen:

Die Massenströme von organischer Lösung und Wasserstoffperoxidlösung bzw. Wasser ergeben sich jeweils durch lineare Regression der Massendifferenzen des aus der Waage ausgelesenen $m(t)$ -Verlaufs. Als Zeitfenster wurde die Zeit zwischen der vierfachen und der einfachen Anlagenverweilzeit vor der Probenahme angesetzt. Der Feedmassenstrom berechnet sich als Summe der beiden Einzelströme.

$$\dot{m}_{\text{Feed}} = \dot{m}_{\text{go}} + \dot{m}_{\text{W}} \quad (12.15)$$

mit \dot{m}_{Feed} = gesamter Feedmassenstrom in g min^{-1}

\dot{m}_{go} = Massenstrom an Lösung mit organischer Komponente in g min^{-1}

\dot{m}_{W} = Massenstrom an Wasser (hydrothermale Experimente)

bzw. an Wasserstoffperoxidlösung (Oxidationsexperimente) in g min^{-1}

Zur Bestimmung der **Verweilzeit** wird die bei den Reaktionsbedingungen im Reaktor vorliegende Dichte benötigt. Aufgrund des hohen Wasseranteils von $> 97 \%$ (g g^{-1}) der Reaktionsmischung können als Näherung für die (unbekannte) reale Dichte die in der Literatur [NBS-1988] angegebenen Dichtedaten von Wasser verwendet werden. Nicht tabellierte Werte wurden linear interpoliert.

$$\tau = \frac{V_{\text{R}} \cdot \rho}{\dot{m}_{\text{Feed}}} \cdot 0,06 \quad (12.16)$$

mit τ = Verweilzeit im Reaktor in s

V_{R} = Reaktorvolumen in mL

ρ = Dichte bei Reaktionsbedingungen in kg m^{-3}

Stoffmengenströme

Stoffmengenströme aller in den Reaktor *eintretenden* Komponenten:

Aus dem Massenanteil der angesetzten Lösung und deren Massenstrom lässt sich der Stoffmengenstrom an organischer Komponente im Feed ermitteln:

$$\dot{n}_{\text{org,ein}} = \frac{\dot{m}_{\text{go}} \cdot w_{\text{go}}}{M_{\text{org}}} \cdot 1000 \quad (12.17)$$

mit $\dot{n}_{\text{org,ein}}$ = Stoffmengenstrom der organischen Komponente im Feed in mmol min^{-1}

w_{go} = Massenanteil der gelösten organischen Komponente im Teilstrom \dot{m}_{go} in g g^{-1}

M_{org} = molare Masse der organischen Komponente in g mol^{-1}

Der im Feed vorhandene Sauerstoff wird durch die Zersetzung von Wasserstoffperoxid nach Gleichung (12.18) gebildet.



$$\dot{n}_{\text{O}_2,\text{ein}} = \frac{1}{2} \cdot \frac{\dot{m}_{\text{W}} \cdot w_{\text{H}_2\text{O}_2}}{M_{\text{H}_2\text{O}_2}} \cdot 1000 \quad (12.19)$$

mit $\dot{n}_{\text{O}_2,\text{ein}}$ = Stoffmengenstrom an Sauerstoff im Feed in mmol min^{-1}

\dot{m}_{W} = Massenstrom an H_2O_2 -Lösung in g min^{-1}

$w_{\text{H}_2\text{O}_2}$ = Massenanteil H_2O_2 im Teilstrom \dot{m}_{W} in g g^{-1}

$M_{\text{H}_2\text{O}_2}$ = molare Masse von H_2O_2 in g mol^{-1}

Stoffmengenströme aller aus dem Reaktor *austretenden* Komponenten:

Zur Berechnung des Abgasmassenstroms wird dessen Dichte ρ_{Gas} benötigt.

$$\rho_{\text{Gas}} = \frac{p_u \cdot \frac{\sum_i \phi_i \cdot M_i}{\sum_i \phi_i}}{1000 \cdot R \cdot T_G} \quad (12.20)$$

mit ρ_{Gas} = Dichte des Abgases in kg m^{-3}

p_u = Umgebungsdruck in Pa

i = Index für Gase (CO, CO₂ und O₂)

ϕ_i = Volumenanteil des Gases i in L L^{-1}

M_i = molare Masse der Substanz i in g mol^{-1}

R = allgemeine Gaskonstante in $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$

T_G = Temperatur in der Gasanalytik in K

$$\dot{m}_{\text{Gas}} = \frac{\rho_{\text{Gas}} \cdot \dot{V}_{\text{Gas}}}{60} \quad (12.21)$$

mit \dot{m}_{Gas} = Abgasmassenstrom in g min^{-1}

\dot{V}_{Gas} = Abgasvolumenstrom in L h^{-1}

Mit dem idealen Gasgesetz folgt für die zugehörigen Stoffmengenströme des Abgases:

$$\dot{n}_{i,\text{Gas}} = \frac{\dot{V}_{\text{Gas}} \cdot p_u \cdot \phi_i}{60 \cdot R \cdot T_G} \quad (12.22)$$

mit $\dot{n}_{i,\text{Gas}}$ = Stoffmengenstrom des Gases i aus der Hochdruckanlage in mmol min^{-1}

Die Stoffmengenströme in der Flüssigphase ergeben sich nach Gl. (12.23).

$$\dot{n}_{i,\text{Fl}} = w_i \frac{\dot{m}_{\text{Feed}} - \dot{m}_{\text{Gas}}}{M_i} \cdot 1000 \quad (12.23)$$

mit $\dot{n}_{i,\text{Fl}}$ = Stoffmengenstrom der Substanz i in der flüssigen Phase in mmol min^{-1}

w_i = Massenanteil der Substanz i in der flüssigen Phase in g g^{-1}

Stoffbilanzen

Kohlenstoffbilanz X_C (in mol mol^{-1}):

$$X_C = \frac{\sum_i \dot{n}_{i,\text{aus}} \cdot z_{C,i}}{\sum_i \dot{n}_{i,\text{ein}} \cdot z_{C,i}} \quad (12.24)$$

mit $\dot{n}_{i,\text{aus}}$ = Stoffmengenstrom der Substanz i aus dem Reaktor in mmol min^{-1}

$z_{C,i}$ = Anzahl C-Atome in einem Molekül der Substanz i

$\dot{n}_{i,\text{ein}}$ = Stoffmengenstrom der Substanz i in den Reaktor in mmol min^{-1}

Stickstoffbilanz X_N (in mol mol^{-1}):

$$X_N = \frac{\sum_i \dot{n}_{i,\text{aus}} \cdot z_{N,i}}{\sum_i \dot{n}_{i,\text{ein}} \cdot z_{N,i}} \quad (12.25)$$

mit $z_{N,i}$ = Anzahl N-Atome in einem Molekül der Substanz i

Die Bilanzierung von Sauerstoff wird dadurch erschwert, dass abreagiertes oder gebildetes Wasser nicht quantitativ erfasst werden kann. Bei Glucose als Feed wird kein Ein- und

Austrag von Sauerstoff durch Glucose berücksichtigt, da rechnerisch in der Summenformel $C_6(H_2O)_6$ nur Wassereinheiten H_2O vorliegen. Ähnlich wird bei entstehenden Produkten betrachtet, ob zusätzlich Sauerstoff eingebaut wurde: Ameisensäure lässt sich somit als $C(H_2O)O$ mit einem Sauerstoffzuwachs von eins auffassen, Essigsäure hingegen als $C_2(H_2O)_2$ ohne Sauerstoffzuwachs. Bei Aminosäuren als Feed muss Ein- und Austrag von Sauerstoff durch die Aminosäure berücksichtigt werden. Zudem wird bei der Hydrolyse von Aminosäure zur entsprechenden Hydroxycarbonsäure das Sauerstoffatom eines Wassermoleküls eingebaut. Dieser Sauerstoff wird aus der Bilanz herausgelassen. Ansonsten wird wie oben bei Glucose bilanziert. Sauerstoffbilanz X_O (in mol mol^{-1}):

$$X_O = \frac{\sum_i \dot{n}_{i, \text{aus}} \cdot z_{O,i}}{\sum_i \dot{n}_{i, \text{ein}} \cdot z_{O,i}} \quad (12.26)$$

mit $z_{O,i}$ = Anzahl O-Atome in einem Molekül der Substanz i

Umsatz, Selektivität und Ausbeute

Umsatz U (in mol mol^{-1}):

$$U = \frac{\dot{n}_{\text{Edukt, ein}} - \dot{n}_{\text{Edukt, aus}}}{\dot{n}_{\text{Edukt, ein}}} \quad (12.27)$$

mit \dot{n}_{Edukt} = Stoffmengenstrom an Edukt in mmol min^{-1}

Selektivität S_C (in mol mol^{-1}) und Ausbeute A_C (in mol mol^{-1}) der Produkte sind auf Kohlenstoff bezogen:

$$S_{C,i} = \frac{z_{C,i} \cdot \dot{n}_{i, \text{aus}}}{z_{C, \text{Edukt}} (\dot{n}_{\text{Edukt, ein}} - \dot{n}_{\text{Edukt, aus}})} \quad (12.28)$$

$$A_{C,i} = \frac{z_{C,i} \cdot \dot{n}_{i,\text{aus}}}{z_{C,\text{Edukt}} \cdot \dot{n}_{\text{Edukt, ein}}} \quad (12.29)$$

mit $\dot{n}_{i,\text{aus}}$ = Stoffmengenstrom des Produktes i aus dem Reaktor in mmol min^{-1}

Bei geringen Umsätzen ergeben sich teilweise durch Formel (12.27) zu niedrige Werte und bei Formel (12.28) zu hohe Werte. Daher wurde jeweils berücksichtigt, dass ein Abbau von Edukt sich bei verlässlicher Analytik in einer entsprechenden Produktbildung wiederfinden muss. Wurde mehr Produkt gefunden, als Edukt abgebaut war, wurde der Umsatz (und damit auch die Selektivität) nach Gleichung (12.30) im Rahmen des Analysefehlers auf die gebildeten Produkte korrigiert.

$$(\dot{n}_{\text{Edukt, ein}} - \dot{n}_{\text{Edukt, aus}})_{\min} = \frac{\sum_i z_{C,i} \cdot (\dot{n}_{i,\text{aus}})_{\min}}{z_{C,\text{Edukt}}} \quad (12.30)$$

mit $\dot{n}_{i,\text{aus}}$ = Stoffmengenstrom des Produktes i aus dem Reaktor in mmol min^{-1}

Stoffmengenkonzentration

Zur kinetischen Auswertung werden die Konzentrationen c_i der Edukte und Produkte unter Reaktionsbedingungen benötigt.

$$c_i = \frac{\dot{n}_i \cdot \rho}{\dot{m}_{\text{Feed}}} \quad (12.31)$$

mit c_i = Konzentration der Substanz i unter Reaktionsbedingungen in mmol L^{-1}

\dot{n}_i = Stoffmengenstrom der Substanz i in mmol min^{-1}

ρ = Dichte bei Reaktionsbedingungen in kg m^{-3}

Fehlerbetrachtung

Für jeden Messpunkt wurden individuell die zeitlichen Schwankungen der Betriebsgrößen Druck, Temperatur und Verweilzeit (über zugeführte Massenströme), des Abgasvolumenstroms und der Abgaszusammensetzung erfasst. Hinzu treten Analysefehler der Gasanalytik, der HPLC-Analytik und der Fällungsbestimmung. Daraus ergeben sich nach den Regeln der Fehlerrechnung (siehe [Pap-1991]) jeweils minimale und maximale „Grenzwerte“ der aus den Rohdaten berechneten Größen Verweilzeit, Bilanzwerte für C, N und O, Umsatz, Ausbeute, Selektivität und Konzentration.

Zu allen bestimmten Größen wurden minimale und maximale Werte wie folgt berechnet:

für Summen:

$$f_{g,\min} = \sum_i f_{i,\min} \quad \text{und} \quad f_{g,\max} = \sum_i f_{i,\max} \quad (12.32)$$

für Differenzen:

$$f_{g,\min} = f_{1,\min} - f_{2,\max} \quad \text{und} \quad f_{g,\max} = f_{1,\max} - f_{2,\min} \quad (12.33)$$

für Produkte:

$$f_{g,\min} = \prod_i f_{i,\min} \quad \text{und} \quad f_{g,\max} = \prod_i f_{i,\max} \quad (12.34)$$

für Quotienten:

$$f_{g,\min} = \frac{f_{1,\min}}{f_{2,\max}} \quad \text{und} \quad f_{g,\max} = \frac{f_{1,\max}}{f_{2,\min}} \quad (12.35)$$

mit f_g = Ergebnisgröße, berechnet aus Einzelgrößen

f_i = Einzelgröße

E Messwerte

Es sind die Mittelwerte der einzelnen Messgrößen aufgeführt. Einige Substanzen werden wie folgt abgekürzt bezeichnet.

Versuche mit Glucose als Edukt:

Abkürzung	Substanz
AHG	1,6-Anhydroglucose
Ameisensre	Ameisensäure
Bernsteinsre	Bernsteinsäure
Essigsre	Essigsäure
Formald	Formaldehyd
Gluc	Glucose
Glycerinald	Glycerinaldehyd
Glykolald	Glykolaldehyd
Glykolsre	Glykolsäure
5-HMF	5-Hydroxymethylfurfural
Hydacetone	Hydroxyacetone
Milchsre	Milchsäure
Pyruvald	Pyruvaldehyd

Versuche mit Aminosäuren Alanin und Glycin als Edukt:

Abkürzung	Substanz
Ala	Alanin
Ameisensre	Ameisensäure
DKP	Diketopiperazin
Essigsre	Essigsäure
Formald	Formaldehyd
Gly	Glycin
Glykolsre	Glykolsäure
Milchsre	Milchsäure
Propionsre	Propionsäure

Hydrothermale Zersetzung von Glucose in heißem Hochdruckwasser

Strömungsrohranlage:

Tabelle 12.7: Versuchsdaten der hydrothermalen Zersetzung von 1 % (g g⁻¹) Glucose in heißem Hochdruckwasser bei 24 MPa (Strömungsrohranlage). Temperaturvariation von 150 - 300 °C.

<i>T</i>	150 °C			200 °C		
τ / s	91	47	13	91	47	14
$c_0(\text{Gluc})$ / mmol L ⁻¹	61,4	61,4	61,4	58,2	58,2	58,2
$c(\text{Gluc})$ / mmol L ⁻¹	57,6	60,0	61,0	31,3	39,6	58,6
$U(\text{Gluc})$ / %	6	2	1	46	32	6
$A_c(\text{Glykolald})$ / %	0	0	0	1	0	0
$A_c(5\text{-HMF})$ / %	0	0	0	1	0	0
$A_c(\text{Fructose})$ / %	4	1	0	26	16	6
$A_c(\text{Mannose})$ / %	0	0	0	6	4	0
$A_c(\text{AHG})$ / %	0	0	0	0	0	0
$A_c(\text{Furfural})$ / %	0	0	0	0	0	0
$A_c(\text{Milchsre})$ / %	0	0	0	0	1	0
$A_c(\text{Glykolsre})$ / %	0	0	0	1	0	0
$A_c(\text{Hydacetone})$ / %	0	0	0	1	0	0
$A_c(\text{Formald})$ / %	0	0	0	0	0	0
$A_c(\text{Ameisensre})$ / %	0	0	0	2	1	0
C-Bilanz / %	98	99	99	91	90	107

<i>T</i>	250 °C			300 °C
τ / s	127	47	14	93
$c_0(\text{Gluc})$ / mmol L ⁻¹	54,2	54,2	54,2	49,0
$c(\text{Gluc})$ / mmol L ⁻¹	6,7	21,5	39,3	0,3
$U(\text{Gluc})$ / %	88	60	28	99
$A_c(\text{Glykolald})$ / %	2	1	1	3
$A_c(5\text{-HMF})$ / %	16	8	1	11
$A_c(\text{Fructose})$ / %	8	16	9	0
$A_c(\text{Mannose})$ / %	3	4	2	0
$A_c(\text{AHG})$ / %	2	4	1	0
$A_c(\text{Furfural})$ / %	2	1	0	4
$A_c(\text{Milchsre})$ / %	0	0	0	3
$A_c(\text{Glykolsre})$ / %	2	1	0	4
$A_c(\text{Hydacetone})$ / %	5	1	0	6
$A_c(\text{Formald})$ / %	1	1	0	0
$A_c(\text{Ameisensre})$ / %	3	2	0	3
C-Bilanz / %	54	78	87	29

Differentialkreislaufreaktoranlage:

Tabelle 12.8: Versuchsdaten der hydrothermalen Zersetzung von 0,3 % (g g⁻¹) Glucose in heißem Hochdruckwasser bei 24 MPa (Differentialkreislaufreaktoranlage). Temperaturvariation von 300 - 370 °C.

<i>T</i>	300 °C				325 °C			
τ / s	24,1	33,3	13,4	7,0	22,4	34,3	13,6	6,8
$c_0(\text{Gluc})$ / mmol L ⁻¹	13,9	13,7	13,7	13,6	12,9	13,3	12,9	12,7
$c(\text{Gluc})$ / mmol L ⁻¹	3,5	2,5	4,5	6,1	1,3	0,8	2,0	3,2
$U(\text{Gluc})$ / %	75	82	67	55	90	94	85	75
$A_C(\text{Glykolald})$ / %	9	10	9	8	16	15	16	15
$A_C(5\text{-HMF})$ / %	14	15	11	7	12	12	11	8
$A_C(\text{Fructose})$ / %	3	2	4	5	2	1	3	4
$A_C(\text{Mannose})$ / %	1	1	1	2	1	1	1	2
$A_C(\text{AHG})$ / %	5	4	5	5	3	3	4	5
$A_C(\text{Furfural})$ / %	4	4	3	2	5	5	4	3
$A_C(\text{Milchsre})$ / %	0	0	0	0	3	4	2	0
$A_C(\text{Glycerinald})$ / %	1	1	1	1	1	1	1	1
$A_C(\text{Pyruvald})$ / %	3	2	3	4	3	2	3	4
$A_C(\text{Glykolsre})$ / %	1	1	1	1	2	3	2	2
$A_C(\text{Hydacetone})$ / %	1	1	1	0	2	2	1	1
$A_C(\text{Essigsre})$ / %	0	1	0	0	1	1	1	0
$A_C(\text{Formald})$ / %	1	1	1	1	2	2	2	2
$A_C(\text{Ameisensre})$ / %	1	1	1	1	2	2	2	2
C-Bilanz / %	70	64	77	83	63	58	68	72

T	350 °C						370 °C			
τ / s	21,8	11,5	19,8	30,2	11,8	6,1	17,6	25,2	9,4	4,9
$c_0(\text{Gluc})$ / mmol L ⁻¹	11,6	11,7	11,3	11,6	11,4	11,6	9,8	9,9	9,8	9,8
$c(\text{Gluc})$ / mmol L ⁻¹	0,4	0,6	0,3	0,2	0,1	0,6	0,1	0,05	0,3	0,7
$U(\text{Gluc})$ / %	97	95	97	98	99	95	99	99,5	97	93
$A_C(\text{Glykolald})$ / %	22	22	23	23	22	24	29	28	31	30
$A_C(5\text{-HMF})$ / %	8	7	8	8	8	8	4	4	4	3
$A_C(\text{Fructose})$ / %	1	1	1	1	1	2	0	0	1	3
$A_C(\text{Mannose})$ / %	1	1	1	1	0	1	0	0	1	1
$A_C(\text{AHG})$ / %	3	3	0	0	3	3	0	0	0	4
$A_C(\text{Furfural})$ / %	4	4	5	5	5	4	3	3	3	2
$A_C(\text{Milchsre})$ / %	5	3	6	5	6	4	6	7	4	0
$A_C(\text{Glycerinald})$ / %	1	1	1	1	1	1	1	1	1	2
$A_C(\text{Pyruvald})$ / %	4	4	5	5	4	5	5	8	7	5
$A_C(\text{Glykolsre})$ / %	3	3	4	4	4	3	4	5	4	4
$A_C(\text{Hydacetone})$ / %	3	2	3	3	3	2	3	4	3	2
$A_C(\text{Essigsre})$ / %	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
$A_C(\text{Formald})$ / %	2	2	3	2	2	2	3	3	3	3
$A_C(\text{Ameisensre})$ / %	2	2	3	2	2	2	3	3	3	3
C-Bilanz / %	62	64	64	61	63	67	63	68	69	68

Tabelle 12.9: Versuchsdaten der hydrothermalen Zersetzung von 0,3 % (g g⁻¹) Glucose in heißem Hochdruckwasser bei 420 °C (Differentialkreislaufreaktoranlage). Druckvariation von 26 - 34 MPa.

<i>p</i>	26 MPa	27 MPa	32 MPa	33 MPa	34 MPa			
τ / s	6,1	5,2	6,8	3,9	15,3	9,6	5,9	4,3
$c_0(\text{Gluc})$ / mmol L ⁻¹	2,56	2,90	4,60	5,23	5,67	5,52	5,50	5,69
$c(\text{Gluc})$ / mmol L ⁻¹	0,03	0,03	0,04	0,06	0,01	0,02	0,03	0,04
$U(\text{Gluc})$ / %	99	99	99	99	99,8	99,6	99,5	99
$A_C(\text{Glykolald})$ / %	42	46	47	46	37	42	45	45
$A_C(5\text{-HMF})$ / %	0	0	0	0	1	0	0	0
$A_C(\text{Fructose})$ / %	0	0	1	0	0	0	1	1
$A_C(\text{Mannose})$ / %	0	0	0	0	0	0	0	0
$A_C(\text{AHG})$ / %	0	2	3	3	0	0	0	0
$A_C(\text{Furfural})$ / %	0	0	0	0	0	0	0	0
$A_C(\text{Milchsre})$ / %	4	3	5	4	7	6	5	4
$A_C(\text{Glycerinald})$ / %	1	1	1	1	0	1	1	1
$A_C(\text{Pyruvald})$ / %	0	0	0	0	0	0	0	0
$A_C(\text{Glykolsre})$ / %	8	7	8	6	9	8	7	6
$A_C(\text{Hydacetone})$ / %	8	8	8	6	9	8	7	6
$A_C(\text{Essigsre})$ / %	1	0	1	0	1	1	0	0
$A_C(\text{Formald})$ / %	6	5	6	5	5	6	5	5
$A_C(\text{Ameisensre})$ / %	3	3	3	4	2	3	3	4
C-Bilanz / %	74	77	81	77	72	74	75	74

Tabelle 12.10: Versuchsdaten der hydrothermalen Zersetzung von 0,3 % (g g⁻¹) Glucose in heißem Hochdruckwasser bei 300 und 370 °C (Differentialkreislaufreaktoranlage). Druckvariation auf 34 MPa.

<i>T</i>	300 °C				370 °C			
τ / s	25,1	37,8	15,2	7,4	20,3	33,7	11,3	5,9
$c_0(\text{Gluc})$ / mmol L ⁻¹	13,9	13,7	13,8	14,1	11,0	11,1	10,9	11,1
$c(\text{Gluc})$ / mmol L ⁻¹	3,3	2,6	4,3	6,1	0,1	0,03	0,2	0,6
$U(\text{Gluc})$ / %	76	81	69	57	99	99,7	98	95
$A_C(\text{Glykolald})$ / %	9	10	9	8	26	24	28	28
$A_C(5\text{-HMF})$ / %	16	18	13	8	6	5	6	5
$A_C(\text{Fructose})$ / %	3	2	4	5	0	0	1	2
$A_C(\text{Mannose})$ / %	1	1	2	2	0	0	1	1
$A_C(\text{AHG})$ / %	4	3	5	5	0	0	0	3
$A_C(\text{Furfural})$ / %	4	5	4	2	4	4	4	4
$A_C(\text{Milchsre})$ / %	0	2	0	0	7	8	5	4
$A_C(\text{Glycerinald})$ / %	1	1	1	1	1	0	1	1
$A_C(\text{Pyruvald})$ / %	3	3	3	3	4	4	6	7
$A_C(\text{Glykolsre})$ / %	1	2	1	1	4	5	4	3
$A_C(\text{Hydacetone})$ / %	1	1	1	0	4	4	3	2
$A_C(\text{Essigsre})$ / %	1	1	0	0	1	1	1	1
$A_C(\text{Formald})$ / %	1	1	1	1	2	2	3	3
$A_C(\text{Ameisensre})$ / %	1	1	1	1	2	2	3	3
C-Bilanz / %	71	70	77	82	64	61	67	71

Tabelle 12.11: Versuchsdaten der hydrothermalen Zersetzung von Glucose in heißem Hochdruckwasser bei 250 °C und 24 MPa (Differentialkreislaufreaktoranlage). Konzentrationsvariation von 0,3 auf 0,8 % (g g⁻¹).

$w_0(\text{Gluc})$	0,3 % (g g ⁻¹)				0,8 % (g g ⁻¹)			
τ / s	26,5	36,5	14,7	8,2	26,2	36,0	16,2	7,7
$c_0(\text{Gluc}) / \text{mmol L}^{-1}$	15,1	15,7	14,7	15,2	36,1	35,9	35,2	35,9
$c(\text{Gluc}) / \text{mmol L}^{-1}$	10,6	9,9	11,2	12,4	25,0	24,3	27,8	30,6
$U(\text{Gluc}) / \%$	30	37	24	18	31	32	21	15
$A_C(\text{Glykolald}) / \%$	3	3	2	2	2	2	2	1
$A_C(5\text{-HMF}) / \%$	5	8	3	1	5	7	3	1
$A_C(\text{Fructose}) / \%$	5	4	5	4	4	3	4	3
$A_C(\text{Mannose}) / \%$	2	2	2	2	1	1	2	2
$A_C(\text{AHG}) / \%$	2	2	1	1	2	3	2	1
$A_C(\text{Furfural}) / \%$	0	1	0	0	1	1	0	0
$A_C(\text{Milchsre}) / \%$	0	0	0	0	0	0	0	0
$A_C(\text{Glycerinald}) / \%$	0	1	0	0	0	0	0	0
$A_C(\text{Pyruvald}) / \%$	2	2	1	1	0	0	0	0
$A_C(\text{Glykolsre}) / \%$	0	0	0	0	0	0	0	0
$A_C(\text{Hydacetone}) / \%$	0	0	0	0	0	0	0	0
$A_C(\text{Essigsre}) / \%$	0	0	0	0	0	0	0	0
$A_C(\text{Formald}) / \%$	0	0	0	0	0	0	0	0
$A_C(\text{Ameisensre}) / \%$	0	0	0	0	0	0	0	0
C-Bilanz / %	90	86	93	94	86	87	92	95

Braunproduktbildung

Wie nachstehende Tabelle verdeutlicht, wird durch Temperaturerhöhung auf 420 °C oder Sauerstoffzusatz die Bildung von Braunprodukten gehemmt.

Tabelle 12.12: Optische Beurteilung ausgewählter Proben der hydrothermalen und oxidativen Zersetzung von 0,3 % (g g⁻¹) Glucose in heißem Hochdruckwasser.

$T / ^\circ\text{C}$	τ / s	p / MPa	$w_{\text{O}_2,0} / \%$ (g g ⁻¹)	Probe
350	20	25	0	erdfarben braun, stark getrübt, kleine Feststoffpartikel
370	6	34	0	braungelb, trüb, sehr feine Feststoffpartikel
370	11	34	0	braungelb, trüb, kleine Feststoffpartikel
420	6	34	0	leicht blassgelb, klar
420	10	34	0	blassgelb, klar
420	15	34	0	gelb, klar
350	20	24	0,32	leicht blassgelb, klar
370	10	24	0,32	farblos, klar

Oxidation von Glucose in heißem Hochdruckwasser

Zunächst wurden Vorversuche unter Variation der Temperatur durchgeführt. In Tabelle 12.13, 12.19 und 12.20 wurde bei einigen Messpunkten aus Sicherheitsgründen die Gasphase nicht analysiert, da sie explosiv war (Gas in Seifenblasenlösung geleitet und mit glimmendem Holzspan gezündet). Bei späteren Messungen wurde als Flammensperre eine Fritte in den Gasweg zwischen Gasanalytik und Phasenseparator eingebracht und Glasteile (Phasenseparator) mit Drahtnetzkörben gesichert, so dass auch explosive Gasmischungen gefahrlos analysiert werden konnten. Milchsäure überlagerte bei den gewählten HPLC-Analysebedingungen (58 °C Säulentemperatur) in Chromatogrammen von Reaktorproben als schulterförmiger Peak mit dem Glykolaldehydpeak. Von einer quantitativen Erfassung der Milchsäure wurde abgesehen, da Milchsäure im Vergleich zu Glykolaldehyd nur in geringen Mengen auftrat.

Tabelle 12.13: Versuchsdaten der Oxidation von Glucose in heißem Hochdruckwasser bei 24 MPa (Differentialkreislaufreaktoranlage). Vorversuche Temperaturvariation von 200 - 370 °C. *Gasphase wurde nicht analysiert.

T	200 °C	250 °C	300 °C	350 °C	370 °C
τ / s	8,9	9,0	6,9	5,9	5,1
$w_0(\text{Gluc}) / \% \text{ (g g}^{-1}\text{)}$	3,3	3,4	3,1	3,2	3,2
$w_0(\text{O}_2) / \% \text{ (g g}^{-1}\text{)}$	3,5	3,6	3,3	3,4	3,4
$U(\text{Gluc}) / \%$	0	13	54	89	95
$A_c(\text{CO}_2) / \%$	0	0	4	17	*
$A_c(\text{CO}) / \%$	0	0	2	11	*

Die Summe der gemessenen Volumenanteile Gas lag bei unterkritischen Temperaturen normalerweise bei 95 - 98 % (L L⁻¹). Im Phasenseparator wurde die Gasphase mit (nicht detektiertem) Wasserdampf gesättigt. Wie das Durchleiten von reinem Sauerstoff durch den wassergefüllten Phasenseparator zeigte, entfallen auf Wasser in der Gasphase 1,5 % (L L⁻¹). Bei den fehlenden 0,5 - 3,5 % (L L⁻¹) Gas handelte es sich vermutlich hauptsächlich um die Vergasungsprodukte Methan und Wasserstoff, die auch schon bei den Oxidationsversuchen von *Holgate et al.* beobachtet wurden (siehe Kapitel 4.2). Bei einigen Messungen zur Oxidation von 0,8 und 1,2 % (g g⁻¹) Glucoselösung ergaben sich jedoch deutlich geringere Werte für die Summe der Volumenanteile Gas. Die Bildung anderer Gase in nennenswertem Umfang wurde aufgrund vergleichbarer Messungen bei niedrigen Glucosekonzentrationen ausgeschlossen. Als Fehlerquelle lag zum einen zeitweise ein Leck im Strömungsgang der

Gasanalytik vor. Zum anderen wurden bei einigen Messpunkten beide Gasanalysatoren (Magnos und URAS) gleichzeitig parallel statt einzeln durchströmt. In beiden Fällen lag vermutlich eine unzureichende Durchströmung der Sauerstoffanalytik (Magnos) vor. Die gemessenen Werte für Sauerstoff wurden so angehoben, dass die Summe der in der Gasanalytik bestimmten Gase einen Wert von 97 % erreichte, was dem Durchschnitt aller anderen Messungen entspricht. Die zu niedrigen Gasströme der Leckage wurden in Relation zu vorhergehenden Messungen extrapoliert (in den Tabellen mit * gekennzeichnet). Bei überkritischen Temperaturen summierten sich die gemessenen Volumenanteil Gas zu 92 - 95 % (L L^{-1}).

Tabelle 12.14: Versuchsdaten der Oxidation von 0,3 % (g g⁻¹) Glucose in heißem Hochdruckwasser bei 300 und 325 °C und 24 MPa (Differentialkreislaufreaktoranlage). Exemplarische Reproduzierbarkeitsmessung.

Messtag (T)	1 (300 °C)				2 (300 °C)		
τ / s	17,1	29,3	21,9	6,5	14,3	23,8	7,1
$c_0(\text{Gluc})$ / mmol L ⁻¹	11,8	12,0	12,1	11,8	13,7	13,8	13,8
$c(\text{Gluc})$ / mmol L ⁻¹	2,9	2,1	2,5	5,1	4,1	3,2	5,8
$c_0(\text{O}_2)$ / mmol L ⁻¹	74	73	73	74	84	83	83
$c(\text{O}_2)$ / mmol L ⁻¹	60	54	59	69	75	66	76
$c(\text{CO}_2)$ / mmol L ⁻¹	7,3	9,1	7,6	3,1	5,7	8,9	3,9
$c(\text{CO})$ / mmol L ⁻¹	2,8	3,6	3,4	1,5	2,8	4,0	2,2
$U(\text{Gluc})$ / %	75	83	79	57	70	77	58
$A_c(\text{CO}_2)$ / %	10	13	10	4	7	11	5
$A_c(\text{CO})$ / %	4	5	5	2	3	5	3
$A_c(\text{Fructose})$ / %	3	2	2	4	3	2	3
$A_c(\text{Glykolsre})$ / %	5	5	4	3	3	4	2
$A_c(\text{Ameisensre})$ / %	8	10	9	6	8	10	7
$A_c(\text{Essigsre})$ / %	3	5	4	2	3	4	2
$A_c(\text{Glykolald})$ / %	7	5	6	7	6	6	7
$A_c(\text{Bernsteinsre})$ / %	3	3	3	3	3	4	3
$A_c(5\text{-HMF})$ / %	4	4	3	2	3	3	2
C-Bilanz / %	71	68	67	76	68	72	74
O-Bilanz / %	99	95	100	102	102	99	105

Messtag (T)	1 (325 °C)					2 (325 °C)	
τ / s	21,6	32,3	13,0	8,9	6,3	14,5	23,8
$c_0(\text{Gluc})$ / mmol L ⁻¹	13,5	13,4	13,4	13,4	13,4	13,7	13,8
$c(\text{Gluc})$ / mmol L ⁻¹	0,9	0,6	1,6	2,4	3,1	1,8	1,1
$c_0(\text{O}_2)$ / mmol L ⁻¹	81	80	81	81	81	84	84
$c(\text{O}_2)$ / mmol L ⁻¹	52	46	60	65	66	60	54
$c(\text{CO}_2)$ / mmol L ⁻¹	18,2	20,7	13,3	10,5	8,2	12,1	16,4
$c(\text{CO})$ / mmol L ⁻¹	8,5	9,0	7,7	6,4	5,4	7,4	8,8
$U(\text{Gluc})$ / %	93	96	88	82	77	87	92
$A_c(\text{CO}_2)$ / %	23	26	17	13	10	15	20
$A_c(\text{CO})$ / %	11	11	10	8	7	9	11
$A_c(\text{Fructose})$ / %	1	1	2	3	3	2	1
$A_c(\text{Glykolsre})$ / %	5	5	5	6	5	5	5
$A_c(\text{Ameisensre})$ / %	12	12	12	11	10	12	13
$A_c(\text{Essigsre})$ / %	6	7	5	4	3	5	6
$A_c(\text{Glykolald})$ / %	4	3	6	7	7	6	4
$A_c(\text{Bernsteinsre})$ / %	3	3	4	4	4	4	4
$A_c(5\text{-HMF})$ / %	1	1	2	2	2	2	2
C-Bilanz / %	73	74	73	75	72	72	74
O-Bilanz / %	100	96	103	104	101	98	98

Tabelle 12.15: Versuchsdaten der Oxidation von Glucose in heißem Hochdruckwasser bei 300 °C, 24 MPa und 0,2 - 1,3 % (g g⁻¹) Sauerstoff (Differentialkreislaufreaktoranlage). Konzentrationsvariation von 0,2 - 1,2 % (g g⁻¹) Glucose in Wasser. *Korrektur des Gasvolumenstroms.

$w_0(\text{Gluc})$	0,2 % (g g ⁻¹)				0,3 % (g g ⁻¹)			
τ / s	34,8	23,6	14,3	7,2	17,1	29,3	21,9	6,5
$c_0(\text{Gluc}) / \text{mmol L}^{-1}$	8,2	8,2	8,3	8,2	11,8	12,0	12,1	11,8
$c(\text{Gluc}) / \text{mmol L}^{-1}$	1,5	1,8	2,5	3,6	2,9	2,1	2,5	5,1
$c_0(\text{O}_2) / \text{mmol L}^{-1}$	48	49	50	50	74	73	73	74
$c(\text{O}_2) / \text{mmol L}^{-1}$	40	42	45	48	60	54	59	69
$c(\text{CO}_2) / \text{mmol L}^{-1}$	5,3	3,8	2,5	1,4	7,3	9,1	7,6	3,1
$c(\text{CO}) / \text{mmol L}^{-1}$	2,3	1,9	1,2	0,7	2,8	3,6	3,4	1,5
$U(\text{Gluc}) / \%$	82	78	70	56	75	83	79	57
$A_C(\text{CO}_2) / \%$	11	8	5	3	10	13	10	4
$A_C(\text{CO}) / \%$	5	4	2	1	4	5	5	2
$A_C(\text{Fructose}) / \%$	3	3	4	4	3	2	2	4
$A_C(\text{Glykolsre}) / \%$	6	5	4	3	5	5	4	3
$A_C(\text{Ameisensre}) / \%$	10	9	7	5	8	10	9	6
$A_C(\text{Essigsre}) / \%$	5	3	2	1	3	5	4	2
$A_C(\text{Glykolald}) / \%$	7	8	8	8	7	5	6	7
$A_C(\text{Bernsteinsre}) / \%$	4	4	4	4	3	3	3	3
$A_C(5\text{-HMF}) / \%$	5	5	5	4	4	4	3	2
C-Bilanz / %	72	70	72	77	71	68	67	76
O-Bilanz / %	104	101	102	103	99	95	100	102

$w_0(\text{Gluc})$	0,8 % (g g ⁻¹)				1,2 % (g g ⁻¹)			
τ / s	*35,2	*23,6	*14,4	*7,2	*35,2	*23,6	*13,4	*14,2
$c_0(\text{Gluc}) / \text{mmol L}^{-1}$	33,1	33,3	32,6	33,0	50,8	50,3	50,9	50,5
$c(\text{Gluc}) / \text{mmol L}^{-1}$	4,7	6,1	8,7	12,8	6,7	8,9	12,7	10,4
$c_0(\text{O}_2) / \text{mmol L}^{-1}$	201	201	200	202	310	313	296	305
$c(\text{O}_2) / \text{mmol L}^{-1}$	129	155	154	174	210	210	235	219
$c(\text{CO}_2) / \text{mmol L}^{-1}$	46,9	29,2	26,7	14,0	59,4	60,9	55,8	73,1
$c(\text{CO}) / \text{mmol L}^{-1}$	13,7	8,9	10,9	7,0	16,3	17,8	21,0	16,1
$U(\text{Gluc}) / \%$	86	82	73	61	87	82	75	79
$A_C(\text{CO}_2) / \%$	24	15	14	7	19	20	18	24
$A_C(\text{CO}) / \%$	7	4	6	4	5	6	7	5
$A_C(\text{Fructose}) / \%$	1	2	2	2	0	2	1	2
$A_C(\text{Glykolsre}) / \%$	4	4	4	2	0	5	4	5
$A_C(\text{Ameisensre}) / \%$	13	12	10	7	15	14	12	10
$A_C(\text{Essigsre}) / \%$	7	5	4	2	7	6	4	4
$A_C(\text{Glykolald}) / \%$	4	4	6	6	0	5	4	4
$A_C(\text{Bernsteinsre}) / \%$	5	4	4	3	0	5	4	2
$A_C(5\text{-HMF}) / \%$	1	1	1	1	1	1	1	1
C-Bilanz / %	79	69	76	73	60	80	81	78
O-Bilanz / %	99	102	101	99	98	99	110	106

Tabelle 12.16: Versuchsdaten der Oxidation von Glucose in heißem Hochdruckwasser bei 325 °C, 24 MPa und 0,2 - 1,3 % (g g⁻¹) Sauerstoff (Differentialkreislaufreaktoranlage). Konzentrationsvariation von 0,2 - 1,2 % (g g⁻¹) Glucose in Wasser. *Korrektur des Gasvolumenstroms.

$w_0(\text{Gluc})$	0,2 % (g g ⁻¹)				0,3 % (g g ⁻¹)				
τ / s	32,9	22,7	13,7	6,7	21,6	32,3	13,0	8,9	6,3
$c_0(\text{Gluc}) / \text{mmol L}^{-1}$	7,7	7,7	7,6	7,5	13,5	13,4	13,4	13,4	13,4
$c(\text{Gluc}) / \text{mmol L}^{-1}$	0,4	0,6	1,0	1,6	0,9	0,6	1,6	2,4	3,1
$c_0(\text{O}_2) / \text{mmol L}^{-1}$	46	47	47	47	81	80	81	81	81
$c(\text{O}_2) / \text{mmol L}^{-1}$	29	34	37	40	52	46	60	65	66
$c(\text{CO}_2) / \text{mmol L}^{-1}$	7,8	6,4	5,6	3,6	18,2	20,7	13,3	10,5	8,2
$c(\text{CO}) / \text{mmol L}^{-1}$	4,7	4,3	3,4	2,4	8,5	9,0	7,7	6,4	5,4
$U(\text{Gluc}) / \%$	95	92	87	79	93	96	88	82	77
$A_c(\text{CO}_2) / \%$	17	14	12	8	23	26	17	13	10
$A_c(\text{CO}) / \%$	10	9	7	5	11	11	10	8	7
$A_c(\text{Fructose}) / \%$	1	2	2	4	1	1	2	3	3
$A_c(\text{Glykolsre}) / \%$	7	7	8	6	5	5	5	6	5
$A_c(\text{Ameisensre}) / \%$	12	12	11	10	12	12	12	11	10
$A_c(\text{Essigsre}) / \%$	6	6	4	3	6	7	5	4	3
$A_c(\text{Glykolald}) / \%$	5	6	7	9	4	3	6	7	7
$A_c(\text{Bernsteinsre}) / \%$	3	3	3	4	3	3	4	4	4
$A_c(5\text{-HMF}) / \%$	2	2	3	3	1	1	2	2	2
C-Bilanz / %	69	69	71	73	73	74	73	75	72
O-Bilanz / %	94	99	102	103	100	96	103	104	101

$w_0(\text{Gluc})$	0,8 % (g g ⁻¹)				1,2 % (g g ⁻¹)		
τ / s	*33,1	*22,7	*13,2	*6,6	*33,2	14,1	6,8
$c_0(\text{Gluc}) / \text{mmol L}^{-1}$	30,9	30,8	30,7	30,6	47,6	45,8	47,2
$c(\text{Gluc}) / \text{mmol L}^{-1}$	1,3	1,9	3,3	5,7	1,7	3,7	6,0
$c_0(\text{O}_2) / \text{mmol L}^{-1}$	185	193	188	186	282	307	278
$c(\text{O}_2) / \text{mmol L}^{-1}$	136	129	116	138	122	153	164
$c(\text{CO}_2) / \text{mmol L}^{-1}$	30,6	35,2	43,4	32,0	122	79,5	76,0
$c(\text{CO}) / \text{mmol L}^{-1}$	8,1	11,7	18,1	15,8	22,1	25,1	27,1
$U(\text{Gluc}) / \%$	96	94	89	81	96	92	87
$A_c(\text{CO}_2) / \%$	17	19	24	17	43	29	27
$A_c(\text{CO}) / \%$	4	6	10	9	8	9	10
$A_c(\text{Fructose}) / \%$	1	1	1	2	1	1	1
$A_c(\text{Glykolsre}) / \%$	4	4	4	4	7	5	3
$A_c(\text{Ameisensre}) / \%$	13	14	14	13	10	13	15
$A_c(\text{Essigsre}) / \%$	7	7	5	4	6	5	4
$A_c(\text{Glykolald}) / \%$	2	3	4	5	0	4	3
$A_c(\text{Bernsteinsre}) / \%$	4	4	4	3	2	3	2
$A_c(5\text{-HMF}) / \%$	1	1	1	1	1	1	0
C-Bilanz / %	56	64	76	76	80	78	79
O-Bilanz / %	101	97	97	104	98	88	102

Tabelle 12.17: Versuchsdaten der Oxidation von Glucose in heißem Hochdruckwasser bei 350 °C, 24 MPa und 0,2 - 1,3 % (g g⁻¹) Sauerstoff (Differentialkreislaufreaktoranlage). Konzentrationsvariation von 0,2 - 1,2 % (g g⁻¹). *Korrektur des Gasvolumenstroms.

$w_0(\text{Gluc})$	0,2 % (g g ⁻¹)				0,3 % (g g ⁻¹)				
τ / s	31,0	20,4	12,2	6,0	20,3	30,0	11,3	7,6	5,9
$c_0(\text{Gluc}) / \text{mmol L}^{-1}$	6,9	6,9	6,9	6,9	12,3	12,5	12,3	12,0	12,2
$c(\text{Gluc}) / \text{mmol L}^{-1}$	0,06	0,11	0,25	0,6	0,2	0,1	0,4	1,0	1,2
$c_0(\text{O}_2) / \text{mmol L}^{-1}$	41,5	42,3	41,5	41,8	76	74	76	76	74
$c(\text{O}_2) / \text{mmol L}^{-1}$	21,1	23,9	27,7	32,2	37	31	43	49	52
$c(\text{CO}_2) / \text{mmol L}^{-1}$	10,0	9,5	7,5	5,1	25,0	26,7	18,9	14,2	12,3
$c(\text{CO}) / \text{mmol L}^{-1}$	6,6	7,0	6,7	5,0	13,0	12,5	12,6	10,8	10,0
$U(\text{Gluc}) / \%$	99	98	96	91	98	99	97	92	90
$A_C(\text{CO}_2) / \%$	24	23	18	12	34	36	26	20	17
$A_C(\text{CO}) / \%$	16	17	16	12	18	17	17	15	14
$A_C(\text{Fructose}) / \%$	0	1	1	2	1	0	1	2	2
$A_C(\text{Glykolsre}) / \%$	6	7	8	8	5	4	6	6	6
$A_C(\text{Ameisensre}) / \%$	12	13	14	13	13	12	14	14	14
$A_C(\text{Essigsre}) / \%$	7	6	6	4	6	6	5	5	5
$A_C(\text{Glykolald}) / \%$	3	4	6	8	3	2	4	5	6
$A_C(\text{Bernsteinsre}) / \%$	2	2	3	4	2	2	3	3	3
$A_C(5\text{-HMF}) / \%$	1	1	1	1	0	0	1	1	1
C-Bilanz / %	72	75	76	73	83	80	79	78	76
O-Bilanz / %	91	96	103	104	98	94	97	100	103

$w_0(\text{Gluc})$	0,8 % (g g ⁻¹)				1,2 % (g g ⁻¹)			
τ / s	*29,4	*20,5	*12,4	*6,0	*19,1	30,5	12,3	6,4
$c_0(\text{Gluc}) / \text{mmol L}^{-1}$	27,9	27,9	28,2	27,7	43,0	42,8	42,7	42,4
$c(\text{Gluc}) / \text{mmol L}^{-1}$	0,2	0,3	0,7	1,9	0,5	0,3	0,8	1,7
$c_0(\text{O}_2) / \text{mmol L}^{-1}$	167	163	172	169	262	251	262	258
$c(\text{O}_2) / \text{mmol L}^{-1}$	115	110	87	99	115	83	104	125
$c(\text{CO}_2) / \text{mmol L}^{-1}$	32,5	43,4	55,6	42,7	124	133	108	96
$c(\text{CO}) / \text{mmol L}^{-1}$	10,6	15,6	26,0	23,5	32	28	35	40
$U(\text{Gluc}) / \%$	99	99	98	93	99	99	98	96
$A_C(\text{CO}_2) / \%$	19	26	33	26	48	52	42	38
$A_C(\text{CO}) / \%$	6	9	15	14	12	11	14	16
$A_C(\text{Fructose}) / \%$	0	0	1	1	0	0	0	1
$A_C(\text{Glykolsre}) / \%$	3	4	4	5	5	4	4	4
$A_C(\text{Ameisensre}) / \%$	12	13	15	15	10	9	13	15
$A_C(\text{Essigsre}) / \%$	6	6	5	4	5	5	5	4
$A_C(\text{Glykolald}) / \%$	1	2	2	4	2	1	2	2
$A_C(\text{Bernsteinsre}) / \%$	2	2	3	3	1	1	2	2
$A_C(5\text{-HMF}) / \%$	0	0	0	0	0	0	0	0
C-Bilanz / %	52	65	81	80	86	85	83	85
O-Bilanz / %	99	107	99	101	105	99	96	102

Tabelle 12.18: Versuchsdaten der Oxidation von Glucose in heißem Hochdruckwasser bei 370 °C, 24 MPa und 0,2 - 1,3 % (g g⁻¹) Sauerstoff (Differentialkreislaufreaktoranlage). Konzentrationsvariation von 0,2 - 1,2 % (g g⁻¹) Glucose in Wasser. *Korrektur des Gasvolumenstroms.

$w_0(\text{Gluc})$	0,2 % (g g ⁻¹)				0,3 % (g g ⁻¹)				
τ / s	26,5	*17,3	10,4	5,1	25,1	17,2	10,3	6,8	5,0
$c_0(\text{Gluc}) / \text{mmol L}^{-1}$	5,7	5,8	5,8	5,7	10,5	10,6	10,5	10,4	10,5
$c(\text{Gluc}) / \text{mmol L}^{-1}$	0,01	0,03	0,06	0,24	0,02	0,04	0,1	0,2	0,5
$c_0(\text{O}_2) / \text{mmol L}^{-1}$	36,7	34,9	35,3	34,3	63	65	65	64	64
$c(\text{O}_2) / \text{mmol L}^{-1}$	17,0	19,1	20,5	24,8	21	26	30	36	34
$c(\text{CO}_2) / \text{mmol L}^{-1}$	8,2	8,2	6,6	5,9	28,6	25,4	19,4	16,7	14,3
$c(\text{CO}) / \text{mmol L}^{-1}$	7,3	8,6	7,4	4,9	11,8	14,3	14,1	13,9	13,0
$U(\text{Gluc}) / \%$	99,8	99,5	99	96	99,8	99,6	99	98	95
$A_C(\text{CO}_2) / \%$	24	24	19	17	45	40	31	27	23
$A_C(\text{CO}) / \%$	21	25	21	14	19	22	22	22	21
$A_C(\text{Fructose}) / \%$	0	0	1	1	0	0	1	1	1
$A_C(\text{Glykolsre}) / \%$	6	7	8	10	4	5	6	6	7
$A_C(\text{Ameisensre}) / \%$	11	13	14	15	9	11	14	15	15
$A_C(\text{Essigsre}) / \%$	4	4	4	4	4	4	4	4	6
$A_C(\text{Glykolald}) / \%$	3	4	5	8	2	2	3	4	5
$A_C(\text{Bernsteinsre}) / \%$	1	1	1	2	1	1	1	2	2
$A_C(5\text{-HMF}) / \%$	0	0	0	1	0	0	0	0	1
C-Bilanz / %	71	80	74	75	83	86	83	84	86
O-Bilanz / %	86	99	96	107	93	98	96	101	96

$w_0(\text{Gluc})$	0,8 % (g g ⁻¹)				1,2 % (g g ⁻¹)			
τ / s	*26,9	18,1	10,1	5,2	*17,1	25,2	*10,2	5,1
$c_0(\text{Gluc}) / \text{mmol L}^{-1}$	23,8	23,4	23,7	23,7	34,5	37,7	35,6	35,9
$c(\text{Gluc}) / \text{mmol L}^{-1}$	0,05	0,09	0,3	0,8	0,1	0,07	0,3	0,9
$c_0(\text{O}_2) / \text{mmol L}^{-1}$	147	148	144	144	219	217	237	224
$c(\text{O}_2) / \text{mmol L}^{-1}$	44	54	63	67	76	56	81	98
$c(\text{CO}_2) / \text{mmol L}^{-1}$	71,9	65,1	57,0	40,9	114	136	97	79
$c(\text{CO}) / \text{mmol L}^{-1}$	24,3	28,0	28,9	27,8	37	35	41	43
$U(\text{Gluc}) / \%$	99,8	99,6	99	97	99,6	99,8	99	97
$A_C(\text{CO}_2) / \%$	50	46	40	29	55	60	45	37
$A_C(\text{CO}) / \%$	17	20	20	20	18	15	19	20
$A_C(\text{Fructose}) / \%$	0	0	0	1	0	0	0	1
$A_C(\text{Glykolsre}) / \%$	3	4	5	6	4	3	4	4
$A_C(\text{Ameisensre}) / \%$	10	12	15	16	10	8	13	17
$A_C(\text{Essigsre}) / \%$	3	4	4	3	3	3	3	3
$A_C(\text{Glykolald}) / \%$	1	2	2	3	1	0	2	2
$A_C(\text{Bernsteinsre}) / \%$	1	1	2	2	1	1	1	1
$A_C(5\text{-HMF}) / \%$	0	0	0	0	0	0	0	0
C-Bilanz / %	87	90	90	83	94	91	89	88
O-Bilanz / %	94	97	103	94	102	102	93	98

Tabelle 12.19: Versuchsdaten der Oxidation von 0,3 % (g g⁻¹) Glucose in heißem Hochdruckwasser bei stöchiometrischem Sauerstoffzusatz (Differentialkreislaufreaktoranlage). Temperatur- und Druckvariation von 400 - 480 °C und 30 - 35 MPa. *Gasphase wurde nicht analysiert.

$T / ^\circ\text{C}$	400	400	420	420	420	440	440	440	450	460	480
p / MPa	31	35	30	35	35	35	35	35	36	35	35
τ / s	7,1	7,0	4,5	6,0	6,5	4,7	5,1	6,0	4,2	4,6	4,2
$c_0(\text{Gluc}) / \text{mmol L}^{-1}$	7,48	9,09	3,84	6,04	5,77	4,38	4,31	4,42	3,84	3,49	3,11
$c(\text{Gluc}) / \text{mmol L}^{-1}$	0,04	0,04	0,03	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0	0,008	0
$c_0(\text{O}_2) / \text{mmol L}^{-1}$	44,4	53,2	22,3	37,2	35,3	26,7	25,4	24,3	24,1	19,2	17,2
$c(\text{O}_2) / \text{mmol L}^{-1}$	*	17,5	*	13,8	10,6	*	6,1	6,4	6,0	3,1	0,9
$c(\text{CO}_2) / \text{mmol L}^{-1}$	*	20,2	*	14,8	15,2	*	13,0	11,6	12,5	10,7	11,7
$c(\text{CO}) / \text{mmol L}^{-1}$	*	13,1	*	9,3	9,3	*	6,3	7,5	5,3	5,2	3,3
$U(\text{Gluc}) / \%$	99,5	99,6	99,3	99,7	99,7	99,8	99,8	99,7	100	99,8	100
$A_c(\text{CO}_2) / \%$	*	37	*	41	44	*	50	44	54	51	63
$A_c(\text{CO}) / \%$	*	24	*	26	27	*	24	28	23	25	18
$A_c(\text{Fructose}) / \%$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$A_c(\text{Glykolsre}) / \%$	7	6	7	5	5	3	3	3	2	2	1
$A_c(\text{Ameisensre}) / \%$	12	11	12	9	9	7	6	8	6	5	3
$A_c(\text{Essigsre}) / \%$	2	3	2	1	1	1	1	1	1	1	0
$A_c(\text{Glykolald}) / \%$	3	2	6	2	2	1	1	2	1	1	0
$A_c(\text{Bernsteinsre}) / \%$	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
$A_c(5\text{-HMF}) / \%$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C-Bilanz / %	(27)	85	(31)	87	90	(15)	89	87	89	87	86
O-Bilanz / %	(8)	90	(9)	96	92	(5)	92	95	91	90	86

Tabelle 12.20: Umsatz und Ausbeuten einer Druckvariation zur Oxidation von Glucose in überkritischem Wasser bei 400 °C und 7 s Verweilzeit.

p / MPa	$U / \%$ (mol mol ⁻¹)	$A_c(\text{HCOOH}) / \%$ (mol mol ⁻¹)	$A_c(\text{Glykolsäure}) / \%$ (mol mol ⁻¹)	$A_c(\text{Glykolaldehyd}) / \%$ (mol mol ⁻¹)
31	99,5	12	7	3
35	99,6	11	6	2

Bei Versuchen mit Salzzusatz kam es zu starken Temperatur- und Druckschwankungen. Ausfallender weißer Feststoff sorgte im Bereich zwischen Mischungs-T-Stück und Treibstrahlreaktordüse für Querschnittsverengungen. Sporadisch kam es zum Losbrechen der Ablagerungen, erkennbar am Druckabfall des Rückdrucks zu den Pumpen. Nach pulverdiffraktometrischen und Röntgenfluoreszenzuntersuchungen hatte sich vermutlich ein Gemisch aus Zinkoxid ZnO und Zinkhydroxyphosphat $\text{Zn}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ (Phosphat stammt aus der als Sauerstoffquelle eingesetzten Wasserstoffperoxidlösung) gebildet.

Tabelle 12.21: Versuchsdaten der Oxidation von 0,3 % (g g^{-1}) Glucose in heißem Hochdruckwasser bei 300 und 325 °C, 24 MPa und 0,32 % (g g^{-1}) Sauerstoff (Differentialkreislaufreaktoranlage). Salzzusatz 120 ppm (g g^{-1}) Zinksulfat.

T	300 °C				325 °C			
τ / s	35,5	23,5	9,4	32,9	22,2	13,2	8,8	6,7
$c_0(\text{Gluc}) / \text{mmol L}^{-1}$	14,7	14,6	14,5	13,6	13,3	13,4	13,5	13,7
$c(\text{Gluc}) / \text{mmol L}^{-1}$	0,2	0,3	0,8	0,05	0,04	0,09	0,2	0,2
$c_0(\text{O}_2) / \text{mmol L}^{-1}$	88	89	89	83	84	83	83	82,0
$c(\text{O}_2) / \text{mmol L}^{-1}$	60	65	68	49	50	58	58	55,2
$c(\text{CO}_2) / \text{mmol L}^{-1}$	18,2	15,5	12,9	19,9	21,5	15,6	14,8	13,0
$c(\text{CO}) / \text{mmol L}^{-1}$	4,1	4,0	3,6	5,5	6,5	5,8	5,5	5,9
$U(\text{Gluc}) / \%$	99	98	94	99,6	99,7	99	99	98
$A_c(\text{CO}_2) / \%$	21	18	15	24	27	19	18	16
$A_c(\text{CO}) / \%$	5	5	4	7	8	7	7	7
$A_c(\text{Fructose}) / \%$	2	3	8	0	0	1	2	3
$A_c(\text{Glykolsre}) / \%$	10	10	10	10	10	9	10	9
$A_c(\text{Milchsre}) / \%$	10	9	7	12	11	10	9	7
$A_c(\text{Ameisensre}) / \%$	11	11	12	8	8	11	13	15
$A_c(\text{Essigsre}) / \%$	10	8	7	10	10	10	9	11
$A_c(\text{Glykolald}) / \%$	4	4	5	3	3	4	5	5
$A_c(\text{Bernsteinsre}) / \%$	2	2	2	2	2	2	2	2
$A_c(5\text{-HMF}) / \%$	2	2	2	1	1	1	2	1
$A_c(\text{Furfural}) / \%$	1	1	1	1	1	1	1	1
C-Bilanz / %	79	75	80	81	81	77	80	79
O-Bilanz / %	99	101	102	94	95	100	101	97

T	300 °C				325 °C			
τ / s	35,5	23,5	9,4	32,9	22,2	13,2	8,8	6,7
$S_c(\text{CO}_2) / \%$	21	18	16	24	27	20	18	16
$S_c(\text{CO}) / \%$	5	5	4	7	8	7	7	7
$S_c(\text{Fructose}) / \%$	2	3	8	0	0	1	2	3
$S_c(\text{Glykolsre}) / \%$	10	10	11	10	10	9	10	9
$S_c(\text{Milchsre}) / \%$	10	9	7	12	11	10	10	7
$S_c(\text{Ameisensre}) / \%$	11	11	13	8	8	11	13	15
$S_c(\text{Essigsre}) / \%$	10	9	7	10	10	10	9	11
$S_c(\text{Glykolald}) / \%$	4	4	5	3	3	4	5	5
$S_c(5\text{-HMF}) / \%$	2	2	2	1	1	1	2	1

Tabelle 12.22: Versuchsdaten der Oxidation von 0,3 % (g g⁻¹) Glucose in heißem Hochdruckwasser bei 24 MPa und 0,32 % (g g⁻¹) Sauerstoff (Differentialkreislaufreaktoranlage). Temperaturvariation 300 und 325 °C ohne Salzzusatz. Milchsäure wurde gebildet, aber nicht quantitativ erfasst.

<i>T</i>	300 °C				325 °C				
τ / s	17,1	29,3	21,9	6,5	21,6	32,3	13	8,9	6,3
$S_c(\text{CO}_2)$ / %	14	15	13	8	25	27	19	16	13
$S_c(\text{CO})$ / %	5	6	6	4	12	11	11	10	9
$S_c(\text{Fructose})$ / %	4	2	3	7	1	1	2	4	4
$S_c(\text{Glykolsre})$ / %	6	6	6	5	5	5	6	7	6
$S_c(\text{Ameisensre})$ / %	11	11	11	10	13	13	14	13	13
$S_c(\text{Essigsre})$ / %	5	6	5	3	6	7	6	5	4
$S_c(\text{Glykolald})$ / %	9	7	8	13	4	3	7	9	9
$S_c(5\text{-HMF})$ / %	5	4	4	4	1	1	2	2	3

Tabelle 12.23: Versuchsdaten der Oxidation von 0,3 % (g g⁻¹) Glucose in heißem Hochdruckwasser bei 300 und 325 °C und 0,32 % (g g⁻¹) Sauerstoff (Differentialkreislaufreaktoranlage). Druckvariation auf 33 MPa mit Salzzusatz 120 ppm (g g⁻¹) Zinksulfat.

<i>T</i>	300 °C			325 °C	
τ / s	36,0	14,6	9,7	13,5	9,0
$c_0(\text{Gluc})$ / mmol L ⁻¹	15,1	14,9	14,9	13,9	13,9
$c(\text{Gluc})$ / mmol L ⁻¹	0,2	0,6	0,8	0,08	0,1
$c_0(\text{O}_2)$ / mmol L ⁻¹	90	90	90	85	85
$c(\text{O}_2)$ / mmol L ⁻¹	52	55	64	50	57
$c(\text{CO}_2)$ / mmol L ⁻¹	23,2	16,0	15,1	23,4	16,9
$c(\text{CO})$ / mmol L ⁻¹	4,2	3,5	3,7	6,1	5,5
$U(\text{Gluc})$ / %	98	96	95	99	99
$A_c(\text{CO}_2)$ / %	26	18	17	28	20
$A_c(\text{CO})$ / %	5	4	4	7	7
$A_c(\text{Fructose})$ / %	2	5	7	1	2
$A_c(\text{Glykolsre})$ / %	12	11	12	12	11
$A_c(\text{Milchsre})$ / %	9	7	6	9	9
$A_c(\text{Ameisensre})$ / %	10	11	12	10	11
$A_c(\text{Essigsre})$ / %	8	7	6	7	8
$A_c(\text{Glykolald})$ / %	3	4	4	4	4
$A_c(\text{Bernsteinsre})$ / %	2	2	2	2	2
$A_c(5\text{-HMF})$ / %	1	1	1	1	1
$A_c(\text{Furfural})$ / %	1	1	1	1	1
C-Bilanz / %	80	76	78	83	77
O-Bilanz / %	94	89	100	98	99

Hydrothermale Zersetzung von Alanin in heißem Hochdruckwasser

Tabelle 12.24: Versuchsdaten der hydrothermalen Zersetzung von 1 % (g g⁻¹) Alanin in heißem Hochdruckwasser bei 34 MPa (Differentialkreislaufreaktoranlage). Temperaturvariation von 250 - 450 °C. *Unsinniger Wert (mehr NH₄⁺ gefunden, als Alanin umgesetzt wurde), **an Ethylamin gekoppelt, da Probenmenge zu gering für Bestimmung von gelöstem CO₂.

<i>T</i>	250 °C		300 °C				350 °C			
τ / s	31,7	15,6	31,4	15,7	10,0	8,0	31,3	15,5	10,0	8,0
$c_0(\text{Ala})$ / mmol L ⁻¹	94	94	85	85	85	85	74	74	74	74
$c(\text{Ala})$ / mmol L ⁻¹	90	93	82	81	81	81	19	34	44	48
$c(\text{NH}_4^+)$ / mmol L ⁻¹	0	0	0	0	0	0	*69	*53	*40	*31
$U(\text{Ala})$ / %	4	1	4	5	5	5	74	54	41	35
$A_C(\text{Ethylamin})$ / %	0	0	0,4	0,2	0	0	16	10	7	5
$A_C(\text{CO}_2)$ / %	0	0	0	0	0	0	13	7	3	3
$A_C(\text{Milchsre})$ / %	0	0	2	1	0,6	0,5	27	24	20	18
$A_C(\text{Acetaldehyd})$ / %	0	0	0	0	0	0	2	1	1	0,8
$A_C(\text{Propionsre})$ / %	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C-Bilanz / %	96	99	98	96	96	96	85	89	91	92
O-Bilanz / %	96	99	97	96	96	96	95	93	91	93
N-Bilanz / %	96	99	96	96	95	95	(143)	(133)	(124)	(115)

<i>T</i>	400 °C					450 °C		
τ / s	29,0	22,3	16,0	9,4	4,7	9,5	6,3	4,2
$c_0(\text{Ala})$ / mmol L ⁻¹	52	53	52	52	52	22	22	22
$c(\text{Ala})$ / mmol L ⁻¹	0	0	0	1	3	0	0	0
$c(\text{NH}_4^+)$ / mmol L ⁻¹	22	29	30	37	38	15	16	14
$U(\text{Ala})$ / %	100	100	100	98	93	100	100	100
$A_C(\text{Ethylamin})$ / %	25	24	24	22	17	27	26	25
$A_C(\text{CO}_2)$ / %	27	4	23	**22	**17	3	22	28
$A_C(\text{Milchsre})$ / %	14	15	21	31	39	6	13	17
$A_C(\text{Acetaldehyd})$ / %	9	7	5	3	2	4	15	14
$A_C(\text{Propionsre})$ / %	2	0	0	0	0	4	2	2
C-Bilanz / %	76	50	73	79	83	44	78	86
O-Bilanz / %	102	33	95	98	99	25	92	112
N-Bilanz / %	80	91	93	105	105	111	112	103

Tabelle 12.25: Versuchsdaten der hydrothermalen Zersetzung von 1 % (g g⁻¹) Alanin in heißem Hochdruckwasser bei 250, 300 und 350 °C (Differentialkreislaufreaktoranlage). Druckvariation auf 24 MPa. *Unsinniger Wert (mehr NH₄⁺ gefunden, als Alanin umgesetzt wurde).

<i>T</i>	250 °C		300 °C				350 °C			
τ / s	29,7	15,8	29,6	15,8	10,5	7,9	29,6	15,7	10,5	7,9
$c_0(\text{Ala})$ / mmol L ⁻¹	92	93	84	84	83	84	70	70	70	70
$c(\text{Ala})$ / mmol L ⁻¹	93	89	74	80	78	77	17	15	39	42
$c(\text{NH}_4^+)$ / mmol L ⁻¹	0	0	0	0	0	0	53	28	*34	23
$U(\text{Ala})$ / %	0,3	4	12	5	6	8	76	78	44	40
$A_C(\text{Ethylamin})$ / %	0	0	0	0	0	0	13	6	8	5
$A_C(\text{CO}_2)$ / %	0	0	0	0	0	0	14	11	6	4
$A_C(\text{Milchsre})$ / %	0,3	0	1	1	1	1	29	30	17	6
$A_C(\text{Acetaldehyd})$ / %	0	0	0	0	0	0	1	1	0	0
$A_C(\text{Propionsre})$ / %	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C-Bilanz / %	100	96	90	96	94	93	81	70	88	75
O-Bilanz / %	101	97	90	95	94	93	95	87	93	79
N-Bilanz / %	101	96	89	95	94	92	119	72	(116)	100

Tabelle 12.26: Versuchsdaten der hydrothermalen Zersetzung von Alanin in heißem Hochdruckwasser bei 300 und 350 °C und 24 MPa (Differentialkreislaufreaktoranlage). Konzentrationsvariation auf 2 % (g g⁻¹) Alanin. *Unsinniger Wert (mehr NH₄⁺ gefunden, als Alanin umgesetzt wurde).

<i>T</i>	300 °C				350 °C			
τ / s	15,7	29,6	10,5	7,9	29,7	15,8	10,5	7,9
$c_0(\text{Ala})$ / mmol L ⁻¹	167	168	167	167	140	140	140	140
$c(\text{Ala})$ / mmol L ⁻¹	152	145	155	152	19	46	63	73
$c(\text{NH}_4^+)$ / mmol L ⁻¹	0	0	0	0	*153	*137	*106	*90
$U(\text{Ala})$ / %	9	14	7	9	87	67	55	48
$A_C(\text{Ethylamin})$ / %	0,3	0,6	0	0	22	16	12	9
$A_C(\text{CO}_2)$ / %	0	0	0	0	0	0	0	0
$A_C(\text{Milchsre})$ / %	1	1	1	0	18	19	17	16
$A_C(\text{Acetaldehyd})$ / %	0	0	0	0	2	1	1	1
$A_C(\text{Propionsre})$ / %	0	0	0	0	0	0	0	0
C-Bilanz / %	92	88	93	91	57	70	75	78
O-Bilanz / %	92	88	93	91	33	53	64	70
N-Bilanz / %	91	87	93	91	(156)	(156)	(138)	(130)

Hydrothermale Zersetzung von Glycin in heißem Hochdruckwasser

Tabelle 12.27: Versuchsdaten der hydrothermalen Zersetzung von 1 % (g g⁻¹) Glycin heißem Hochdruckwasser bei 34 MPa (Differentialkreislaufreaktoranlage). Temperaturvariation von 300 - 450 °C. *CO₂ an Methylamin gekoppelt.

<i>T</i>	300 °C				350 °C			
τ / s	34,1	16,2	10,1	8,7	31,7	15,5	10,0	8,0
$c_0(\text{Gly})$ / mmol L ⁻¹	101	99	101	100	89	88	88	88
$c(\text{Gly})$ / mmol L ⁻¹	77	80	87	86	7	16	24	28
$c(\text{NH}_4^+)$ / mmol L ⁻¹	0	0	0	0	0	0	0	0
$U(\text{Gly})$ / %	24	19	14	14	92	82	72	68
$A_C(\text{Methylamin})$ / %	8	4	3	2	43	36	34	30
$A_C(\text{CO}_2)^*$ / %	8	4	3	2	43	36	34	30
$A_C(\text{Glykolsre})$ / %	0,1	0	0	0	1	1	1	1
$A_C(\text{DKP})$ / %	4	2	1	1	1	2	3	3
$A_C(\text{Essigsre})$ / %	0	0	0	0	0	0	0	0
$A_C(\text{Formald})$ / %	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,1	0,1
$A_C(\text{Ameisensre})$ / %	0,1	0	0	0	0,1	0,1	0,1	0,1
C-Bilanz / %	96	93	93	92	96	93	99	97
O-Bilanz / %	94	91	93	91	95	92	97	96
N-Bilanz / %	96	92	93	92	95	92	98	96

<i>T</i>	400 °C					450 °C			
τ / s	22,2	14,8	8,8	9,7	4,5	9,2	6,0	3,9	2,6
$c_0(\text{Gly})$ / mmol L ⁻¹	61,6	61,8	60,8	60,5	62,2	25,9	25,2	25,6	25,6
$c(\text{Gly})$ / mmol L ⁻¹	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$c(\text{NH}_4^+)$ / mmol L ⁻¹	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$U(\text{Gly})$ / %	100	100	100	100	100	100	100	100	100
$A_C(\text{Methylamin})$ / %	41	42	41	40	42	40	40	40	40
$A_C(\text{CO}_2)^*$ / %	41	42	41	40	42	40	40	40	40
$A_C(\text{Glykolsre})$ / %	0,3	0,4	1	0,9	2	0,1	0,2	0,4	0,5
$A_C(\text{DKP})$ / %	2	1	1	1	0	1	1	1	0
$A_C(\text{Essigsre})$ / %	0	0	0	0	0	0,2	0,3	0,2	0,3
$A_C(\text{Formald})$ / %	0,5	0,4	0,4	0,4	0,3	0,9	0,9	0,8	0,9
$A_C(\text{Ameisensre})$ / %	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2
C-Bilanz / %	84	86	84	82	86	81	83	83	82
O-Bilanz / %	84	85	84	82	86	81	83	82	82
N-Bilanz / %	84	85	82	81	84	80	81	81	80

Tabelle 12.28: Versuchsdaten der hydrothermalen Zersetzung von 1 % (g g⁻¹) Glycin heißem Hochdruckwasser bei 300 und 350 °C (Differentialkreislaufreaktoranlage). Druckvariation auf 24 MPa.

<i>T</i>	300 °C				350 °C			
τ / s	29,7	15,8	10,5	7,9	29,4	15,0	10,5	8,0
$c_0(\text{Gly})$ / mmol L ⁻¹	99	99	99	99	83	79	83	83
$c(\text{Gly})$ / mmol L ⁻¹	73	80	83	84	5	5	17	23
$c(\text{NH}_4^+)$ / mmol L ⁻¹	0	0	0	0	0	0	0	0
$U(\text{Gly})$ / %	26	19	16	15	94	93	80	73
$A_c(\text{Methylamin})$ / %	8	5	3	2	35	42	36	32
$A_c(\text{CO}_2)$ / %	8	5	3	2	35	42	36	32
$A_c(\text{Glykolsre})$ / %	0,1	0	0	0	1	1	1	1
$A_c(\text{DKP})$ / %	4	2	2	1	2	2	3	3
$A_c(\text{Essigsre})$ / %	0	0	0	0	0	0	0	0
$A_c(\text{Formald})$ / %	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2	0,1
$A_c(\text{Ameisensre})$ / %	0	0	0	0	0,1	0,1	0,1	0,1
C-Bilanz / %	93	93	92	90	79	93	94	96
O-Bilanz / %	91	91	91	89	78	92	93	94
N-Bilanz / %	93	93	92	90	78	92	93	95

Oxidation von Alanin in heißem Hochdruckwasser

Tabelle 12.29: Versuchsdaten der Oxidation von 0,4 % (g g⁻¹) Alanin in heißem Hochdruckwasser bei 34 MPa und 0,5 % (g g⁻¹) Sauerstoff (Differentialkreislaufreaktoranlage). Temperaturvariation von 300 - 450 °C. *Unsinniger Wert (mehr NH₄⁺ gefunden, als Alanin umgesetzt wurde).

<i>T</i>	300 °C				350 °C			
τ / s	36,6	16,5	10,1	8,9	31,4	21,1	10,0	8,0
$c_0(\text{Ala})$ / mmol L ⁻¹	34,2	34,1	34,2	33,9	29,9	29,6	29,7	29,5
$c(\text{Ala})$ / mmol L ⁻¹	9,6	21,6	29,1	27,7	0	0	0	0,1
$c_0(\text{O}_2)$ / mmol L ⁻¹	124	124	124	124	109	109	109	109
$c(\text{O}_2)$ / mmol L ⁻¹	104	117	125	124	66	75	81	85
$c(\text{NH}_4^+)$ / mmol L ⁻¹	21,6	*15,6	*13,0	*10,7	10,0	10,8	14,3	17,8
$U(\text{Ala})$ / %	72	37	16	18	100	100	100	99,7
$A_C(\text{CO}_2)$ / %	20	8	5	6	34	34	26	22
$A_C(\text{CO})$ / %	0,1	0,1	0	0	1	1	0,8	0,6
$A_C(\text{Essigsre})$ / %	16	8	3	4	30	28	24	23
$A_C(\text{Acetaldehyd})$ / %	11	10	5	6	6	9	13	14
$A_C(\text{Ethylamin})$ / %	2	2	1	1	1	1	2	3
$A_C(\text{Milchsre})$ / %	0,8	0,7	0,4	0,4	0,3	0,8	2	3
$A_C(\text{Propionsre})$ / %	2	1	0,7	0,8	0,2	0	0,5	0,7
$A_C(\text{Acetamid})$ / %	2	0,8	0,3	0,4	4	3	2	2
$A_C(\text{Methanol})$ / %	0	0	0	0	1	1	1	1
$A_C(\text{Ameisensre})$ / %	0	0,2	0,2	0,2	0,4	0,4	0,4	0,3
C-Bilanz / %	83	95	102	101	79	79	73	70
O-Bilanz / %	93	98	103	102	82	88	86	87
N-Bilanz / %	98	(113)	(125)	(116)	41	44	55	68

<i>T</i>	400 °C				450 °C			
τ / s	14,7	24,7	7,4	4,9	8,7	6,1	4,9	3,4
$c_0(\text{Ala})$ / mmol L ⁻¹	20,8	20,9	20,8	20,8	9,1	8,6	8,6	8,8
$c(\text{Ala})$ / mmol L ⁻¹	0	0	0	0	0	0	0	0
$c_0(\text{O}_2)$ / mmol L ⁻¹	75	75	76	76	31	31	31	32
$c(\text{O}_2)$ / mmol L ⁻¹	30	31	34	37	7	10	11	13
$c(\text{NH}_4^+)$ / mmol L ⁻¹	12,4	15,0	11,9	13,4	7,5	6,8	6,4	6,4
$U(\text{Ala})$ / %	100	100	100	100	100	100	100	100
$A_C(\text{CO}_2)$ / %	53	53	51	42	70	60	59	58
$A_C(\text{CO})$ / %	10	11	10	10	18	20	20	23
$A_C(\text{Essigsre})$ / %	12	11	13	15	2	3	2	2
$A_C(\text{Acetaldehyd})$ / %	0,5	0	2	3	0	0	0	0,5
$A_C(\text{Ethylamin})$ / %	0	0	0	0	0	0	0	0
$A_C(\text{Milchsre})$ / %	0,1	0	0,4	0,7	0	0,1	0,2	0,4
$A_C(\text{Propionsre})$ / %	0,3	0,3	0,6	0,7	0,3	0,4	0,4	0,5
$A_C(\text{Acetamid})$ / %	3	3	2	2	0,2	0,3	0,3	0,2
$A_C(\text{Methanol})$ / %	1	1	2	3	1	1	2	2
$A_C(\text{Ameisensre})$ / %	0,6	0,4	1	1	0,5	0,5	0,6	0,7
C-Bilanz / %	80	80	83	77	92	86	85	88
O-Bilanz / %	74	76	78	76	71	72	75	79
N-Bilanz / %	64	76	61	68	83	79	75	73

Tabelle 12.30: Versuchsdaten der Oxidation von 0,4 % (g g⁻¹) Alanin in heißem Hochdruckwasser bei 300 und 350 °C und 0,5 % (g g⁻¹) Sauerstoff (Differentialkreislaufreaktoranlage). Druckvariation auf 24 MPa.
*Unsinniger Wert (mehr NH₄⁺ gefunden, als Alanin umgesetzt wurde).

<i>T</i>	300 °C				350 °C				
τ / s	29,8	15,9	10,5	7,9	29,9	15,8	10,5	8,0	6,6
$c_0(\text{Ala})$ / mmol L ⁻¹	33,6	33,3	33,5	33,6	28,4	27,9	27,8	28,2	27,9
$c(\text{Ala})$ / mmol L ⁻¹	9,7	20,3	27,4	27,5	0	0	0	0	0,5
$c_0(\text{O}_2)$ / mmol L ⁻¹	123	123	123	123	103	104	103	104	103
$c(\text{O}_2)$ / mmol L ⁻¹	107	117	123	125	61	70	74	79	80
$c(\text{NH}_4^+)$ / mmol L ⁻¹	21,0	*15,8	*13,0	*10,7	12,8	12,9	13,2	16,4	15,3
$U(\text{Ala})$ / %	71	39	18	18	100	100	100	100	98
$A_c(\text{CO}_2)$ / %	17	11	3	5	33	31	29	24	23
$A_c(\text{CO})$ / %	0,1	0,1	0	0	2	1	1	0,9	0,9
$A_c(\text{Essigsre})$ / %	16	8	4	4	29	28	25	23	20
$A_c(\text{Acetaldehyd})$ / %	12	10	7	7	7	11	13	15	16
$A_c(\text{Ethylamin})$ / %	2	0	0	0	0,7	1	2	3	3
$A_c(\text{Milchsre})$ / %	1	0,7	0,5	0,4	0	1	2	3	3
$A_c(\text{Propionsre})$ / %	2	1	0	0	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6
$A_c(\text{Acetamid})$ / %	2	0,9	0,4	0,3	4	3	2	2	1
$A_c(\text{Methanol})$ / %	0	0	0	0	0	1	1	1	1
$A_c(\text{Ameisensre})$ / %	0,3	0,1	0,1	0,2	0,3	0,5	0,4	0,4	0,4
C-Bilanz / %	81	93	97	98	77	78	76	73	71
O-Bilanz / %	94	99	101	103	80	85	87	87	86
N-Bilanz / %	97	(110)	(121)	(114)	52	53	54	66	63

Tabelle 12.31: Versuchsdaten der Oxidation von Alanin in heißem Hochdruckwasser bei 300 und 350 °C und 24 MPa (Differentialkreislaufreaktoranlage). Konzentrationsvariation auf 0,8 % (g g⁻¹) Alanin und 1,1 % (g g⁻¹) Sauerstoff.

<i>T</i>	300 °C					350 °C				
τ / s	29,8	23,9	15,9	10,5	7,9	29,9	19,9	15,7	10,5	7,9
$c_0(\text{Ala})$ / mmol L ⁻¹	67	67	67	67	66	57	56	56	56	56
$c(\text{Ala})$ / mmol L ⁻¹	9	11	18	26	26	0	0	0	0	0
$c_0(\text{O}_2)$ / mmol L ⁻¹	246	244	247	248	248	206	205	208	208	207
$c(\text{O}_2)$ / mmol L ⁻¹	169	207	198	212	218	117	130	120	130	132
$c(\text{NH}_4^+)$ / mmol L ⁻¹	45	45	51	41	41	19	23	20	21	26
$U(\text{Ala})$ / %	86	83	74	61	61	100	100	100	100	100
$A_c(\text{CO}_2)$ / %	26	28	23	23	21	39	40	39	36	33
$A_c(\text{CO})$ / %	0,2	0,3	0,2	0	0	2	2	1	1	1
$A_c(\text{Essigsre})$ / %	23	21	17	15	14	31	31	30	29	29
$A_c(\text{Acetaldehyd})$ / %	11	11	11	13	12	5	5	6	8	10
$A_c(\text{Ethylamin})$ / %	2	2	2	2	2	0	0,6	0	0	0
$A_c(\text{Milchsre})$ / %	1	1	1	1	0,9	0	0	0,2	0,8	2
$A_c(\text{Propionsre})$ / %	2	2	2	2	2	0	0	0	0	0
$A_c(\text{Acetamid})$ / %	4	3	3	2	2	5	4	4	3	3
$A_c(\text{Methanol})$ / %	0	0	0	0	0	1	1	1	1	2
$A_c(\text{Ameisensre})$ / %	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3	0,3	0,5	0,5	0,7
C-Bilanz / %	83	85	87	98	94	83	84	81	80	79
O-Bilanz / %	84	98	92	99	99	83	88	82	84	84
N-Bilanz / %	89	91	110	107	106	41	49	42	43	51

Tabelle 12.32: Versuchsdaten der Oxidation von Alanin in heißem Hochdruckwasser bei 400 und 450 °C und 34 MPa (Differentialkreislaufreaktoranlage). Konzentrationsvariation auf 0,8 % (g g⁻¹) Alanin und 1,1 % (g g⁻¹) Sauerstoff.

<i>T</i>	400 °C				450 °C			
τ / s	24,5	14,7	7,4	4,9	10,2	6,2	3,1	2,5
$c_0(\text{Ala})$ / mmol L ⁻¹	41,4	41,4	41,7	41,4	17,4	17,4	17,3	17,4
$c(\text{Ala})$ / mmol L ⁻¹	0	0	0	0	0	0	0	0
$c_0(\text{O}_2)$ / mmol L ⁻¹	152	152	153	153	63	63	63	64
$c(\text{O}_2)$ / mmol L ⁻¹	56	64	66	70	20	21	23	24
$c(\text{NH}_4^+)$ / mmol L ⁻¹	24,4	27,1	20,7	21,0	13,0	13,3	11,7	12,7
$U(\text{Ala})$ / %	100	100	100	100	100	100	100	100
$A_C(\text{CO}_2)$ / %	58	64	56	52	76	71	64	59
$A_C(\text{CO})$ / %	7	8	8	8	11	15	17	18
$A_C(\text{Essigsre})$ / %	10	12	15	16	2	3	2	2
$A_C(\text{Acetaldehyd})$ / %	0,2	0,3	0,7	1	0	0	0,6	1
$A_C(\text{Ethylamin})$ / %	0	0	0	0	0	0	0	0
$A_C(\text{Milchsre})$ / %	0	0	0,1	0,3	0	0,1	0,3	0,6
$A_C(\text{Propionsre})$ / %	0,3	0,2	0,4	0,5	0	0,3	0,6	0,8
$A_C(\text{Acetamid})$ / %	3	3	3	2	0,4	0,4	0,5	0,5
$A_C(\text{Methanol})$ / %	0,8	1	1	2	0,9	1	2	3
$A_C(\text{Ameisensre})$ / %	0,3	0,4	0,8	1,3	0,4	0,4	0,8	1
C-Bilanz / %	80	90	85	83	92	91	88	86
O-Bilanz / %	73	82	79	79	79	79	78	76
N-Bilanz / %	63	70	54	54	75	77	68	74

Die Summe der gemessenen Volumenanteile Gas (O₂, CO₂ und CO) lag bei 89 - 97 % (L L⁻¹), wobei von 300 °C auf 350 und 400 °C zunächst eine Abnahme von ca. 95 auf ca. 90 % (L L⁻¹) und dann bei 450 °C wieder eine Zunahme auf ca. 95 % (L L⁻¹) auftrat. An nicht detektierten Gasen könnten neben gasförmigem Wasser und den Vergasungsprodukten Methan und Wasserstoff (s. o.) auch die Reaktionsprodukte Ammoniak oder Stickstoff vorgelegen haben (siehe Kapitel 3.2 und 4.3).

Oxidation von Glycin in heißem Hochdruckwasser

Tabelle 12.33: Versuchsdaten der Oxidation von 0,4 % (g g⁻¹) Glycin heißem Hochdruckwasser bei 34 MPa und 0,2 % (g g⁻¹) Sauerstoff (Differentialkreislaufreaktoranlage). Temperaturvariation von 300 - 450 °C.

<i>T</i>	300 °C				350 °C			
τ / s	31,4	15,5	10,0	8,1	31,2	15,5	10,1	8,0
$c_0(\text{Gly})$ / mmol L ⁻¹	40,5	40,4	40,3	40,3	35,1	35,1	35,2	34,9
$c(\text{Gly})$ / mmol L ⁻¹	10,2	19,8	28,3	32,9	0	0	0	0
$c_0(\text{O}_2)$ / mmol L ⁻¹	45,1	45,1	45,1	45,2	39,1	39,2	39,1	39,2
$c(\text{O}_2)$ / mmol L ⁻¹	35,6	43,1	45,8	46,3	20,3	27,4	31,3	33,4
$c(\text{NH}_4^+)$ / mmol L ⁻¹	12,5	1,4	0	0	17,2	14,9	8,9	8,5
$U(\text{Gly})$ / %	75	51	30	18	100	100	100	100
$A_C(\text{CO}_2)$ / %	21	12	7	2	34	44	31	30
$A_C(\text{CO})$ / %	0,1	0,1	0	0	0,6	0,5	0,4	0,3
$A_C(\text{Methylamin})$ / %	21	16	10	5	18	25	29	31
$A_C(\text{DKP})$ / %	0,2	0,3	0,3	0,3	0	0	0	0
$A_C(\text{Glykolsre})$ / %	0,3	0	0	0	0	0	0	0
$A_C(\text{Formald})$ / %	3	2	1	0,8	5	5	5	4
$A_C(\text{Ameisensre})$ / %	1	0,8	0,5	0,4	1	1	0,9	0,9
$A_C(\text{Methanol})$ / %	0	0	0	0	0	0	0	0
C-Bilanz / %	71	80	90	91	60	75	67	66
O-Bilanz / %	76	86	95	95	64	82	75	76
N-Bilanz / %	98	86	90	93	86	92	84	87

<i>T</i>	400 °C				450 °C			
τ / s	22,1	14,7	9,8	5,0	9,1	6,1	4,1	3,1
$c_0(\text{Gly})$ / mmol L ⁻¹	24,9	24,6	24,5	24,6	10,2	10,2	10,3	10,2
$c(\text{Gly})$ / mmol L ⁻¹	0	0	0	0	0	0	0	0
$c_0(\text{O}_2)$ / mmol L ⁻¹	27,3	27,5	27,4	27,3	11,2	11,4	11,5	11,2
$c(\text{O}_2)$ / mmol L ⁻¹	5,7	5,6	8,2	14,4	0	0	0	1,5
$c(\text{NH}_4^+)$ / mmol L ⁻¹	16,3	19,8	18,7	15,1	8,0	6,5	6,7	7,8
$U(\text{Gly})$ / %	100	100	100	100	100	100	100	100
$A_C(\text{CO}_2)$ / %	49	39	41	37	56	53	50	52
$A_C(\text{CO})$ / %	11	11	10	7	18	19	18	17
$A_C(\text{Methylamin})$ / %	7	7	9	16	3	3	3	3
$A_C(\text{DKP})$ / %	0	0	0	0	0	0	0	0
$A_C(\text{Glykolsre})$ / %	0	0	0	0	0	0	0	0
$A_C(\text{Formald})$ / %	6	6	6	8	2	2	3	4
$A_C(\text{Ameisensre})$ / %	1	1	2	2	0,8	0,8	0,9	1
$A_C(\text{Methanol})$ / %	3	4	4	3	3	4	4	4
C-Bilanz / %	75	66	70	71	81	80	77	79
O-Bilanz / %	67	58	64	72	65	62	59	68
N-Bilanz / %	80	95	95	94	83	69	71	83

Tabelle 12.34: Versuchsdaten der Oxidation von 0,4 % (g g⁻¹) Glycin heißem Hochdruckwasser bei 300 und 350 °C und 0,2 % (g g⁻¹) Sauerstoff (Differentialkreislaufreaktoranlage). Druckvariation auf 24 MPa.

<i>T</i>	300 °C				350 °C			
τ / s	29,7	15,9	10,5	7,9	29,8	15,8	10,5	8,0
$c_0(\text{Gly})$ / mmol L ⁻¹	39,6	39,5	39,5	39,5	33,5	33,2	33,1	33,3
$c(\text{Gly})$ / mmol L ⁻¹	9,4	16,4	25,5	29,3	0,0	0,0	0,0	0,0
$c_0(\text{O}_2)$ / mmol L ⁻¹	44,3	44,4	44,4	44,4	37,0	37,2	37,1	37,3
$c(\text{O}_2)$ / mmol L ⁻¹	37,3	42,5	44,2	45,4	21,5	28,3	30,5	32,2
$c(\text{NH}_4^+)$ / mmol L ⁻¹	10,2	4,4	0	0	17,4	9,3	9,0	7,1
$U(\text{Gly})$ / %	76	59	35	26	100	100	100	100
$A_C(\text{CO}_2)$ / %	23	16	11	7	40	32	30	39
$A_C(\text{CO})$ / %	0,1	0,1	0,1	0	0,9	0,7	0,5	0,4
$A_C(\text{Methylamin})$ / %	22	19	13	9	20	27	30	32
$A_C(\text{DKP})$ / %	0,2	0,2	0,3	0,3	0,1	0,1	0,1	0,1
$A_C(\text{Glykolsre})$ / %	0,3	0	0	0	0	0	0	0,1
$A_C(\text{Formald})$ / %	3	3	2	1	6	5	4	4
$A_C(\text{Ameisensre})$ / %	1	0,7	0,5	0,5	1	1	0,8	0,8
$A_C(\text{Methanol})$ / %	0	0	0	0	0	0	0	0
C-Bilanz / %	74	80	91	92	67	65	66	77
O-Bilanz / %	80	87	95	97	73	74	75	85
N-Bilanz / %	94	91	90	92	91	81	87	86

Bei 300 und 350 °C summierten sich die gemessenen Volumenanteile Gas (O₂, CO₂ und CO) zu 94 - 97 % (L L⁻¹). Bei 400 und 450 °C nahm die Summe auf 72 - 95 % (L L⁻¹) ab, wobei die niedrigsten Werte bei langen Verweilzeiten auftraten. Vermutlich wurden neben den detektierten Gasen und gasförmigem Wasser (s. o.) auch die Gase Methan, Wasserstoff, Ammoniak und/oder Stickstoff gebildet (siehe Kapitel 3.2 und 4.3).

F Reaktionskinetik

Vergleich der Versuche zur Glucoseoxidation mit Messungen von *Holgate et al.*

Die eingesetzten Eduktkonzentrationen lagen in der gleichen Größenordnung von ca. 0,3 % (g g^{-1}) und es wurde jeweils für eine Totaloxidation stöchiometrische Mengen an Sauerstoff zugegeben.

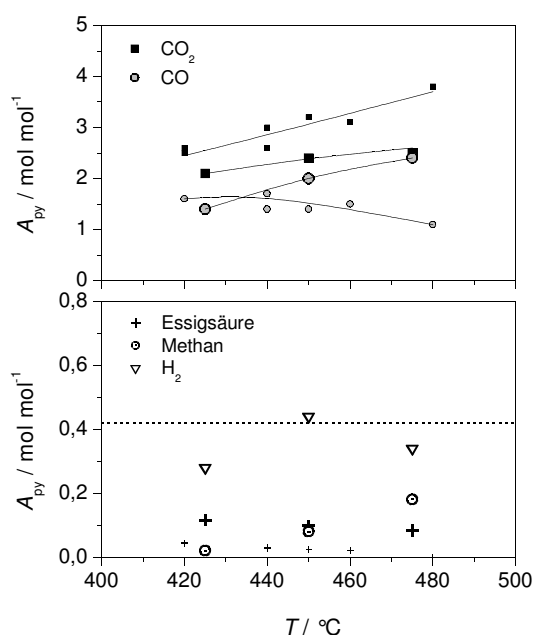


Abb. 12.5: Vergleich von Literaturwerten mit eigenen Messungen: Ausbeuten A_{py} an Reaktionsprodukten des oxidativen Abbaus von Glucose in Wasser in Abhängigkeit von der Temperatur. Kleine Symbol: eigene Messungen bei 35 MPa und 4 - 7 s, große Symbole: Messungen von *Holgate et al.* bei 24,6 MPa und 6 s [Hol-1995a], Linien: Trend der Messwerte.

Wasserstoff und Methan wurden bei eigenen Messungen nicht bestimmt, da jedoch die Summe an CO , CO_2 und O_2 in den betrachteten Messreihen 93 - 96 % (L L^{-1}) ergab, konnte auf die maximale Menge an gebildetem Wasserstoff und Methan zurückgeschlossen werden. Hierzu wurde der entstehende Volumenanteil unbekanntes Gas (also die Differenz zu 100 % (L L^{-1}) Gas) durch den Volumenanteil an gebildetem CO_2 geteilt und mit der bekannten Ausbeute A_{py} an CO_2 multipliziert. Für eigene Messungen ergaben sich für die Summe an H_2 und CH_4 maximale Ausbeuten A_{py} von 0,27 - 0,42 mol mol^{-1} . Der ungünstigste Wert von 0,42 mol mol^{-1} ist als gepunktete Linie in die Abbildung eingetragen. Bei 425 und 450 °C passt diese Abschätzung gut zu den von *Holgate et al.* experimentell bestimmten Werten

[Hol-1995a], bei 475 °C übersteigt die Summe der Ausbeuten an H₂ und CH₄ jedoch diese Grenze. Angesichts der starken Schwankungen der angegebenen Wasserstoffmengen mit der Temperatur ist die Genauigkeit der H₂-Analytik von *Holgate et al.* fraglich.

Modellierung des Glucoseabbaus

Tabelle 12.35: Kinetikmodellierung des Glucoseabbaus in heißem Hochdruckwasser. Mit den experimentellen Werten bestimmte Reaktionsordnung nach Modell (6.3).

$T / ^\circ\text{C}$	250	300	325	350	370
Ordnung n	2,9	1,3	0,85	0,53	0,57

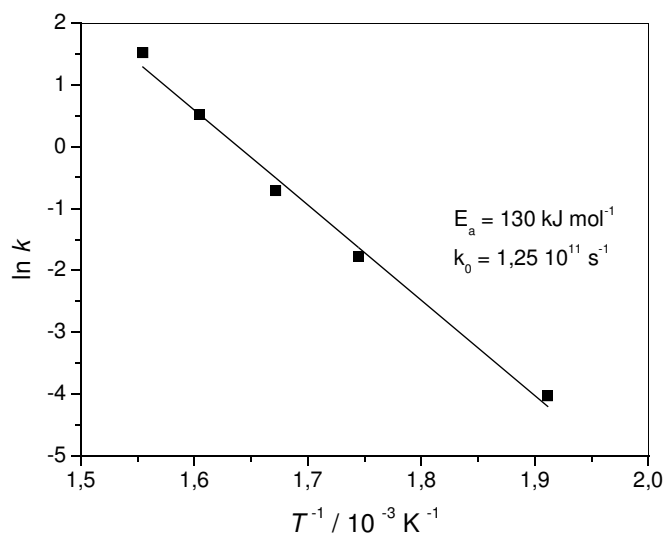


Abb. 12.6: Arrheniusplot des Glucoseabbaus in heißem Hochdruckwasser nach einem Modell erster Ordnung bezüglich der Glucosekonzentration. Temperaturbereich 250 - 370 °C.

Modellierung des Sauerstoffverbrauchs

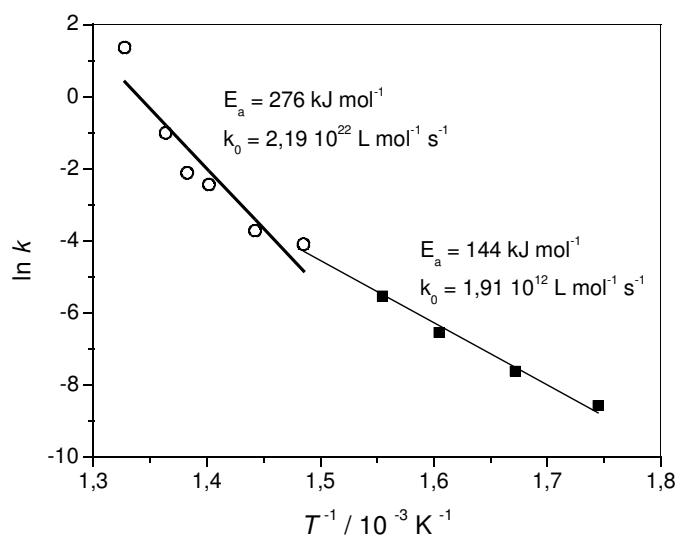
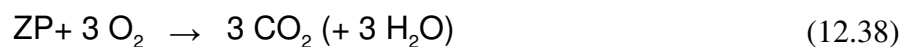
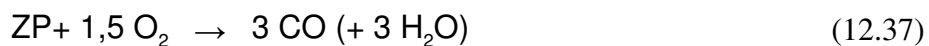


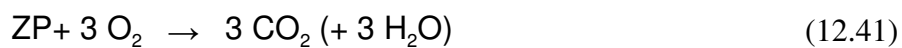
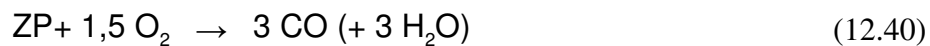
Abb. 12.7: Arrheniusplot des Sauerstoffverbrauchs in heißem Hochdruckwasser nach einem Modell zweiter Ordnung bezüglich der Sauerstoffkonzentration. Ausgefüllte Quadrate: Temperaturbereich 300 - 400 °C, unausgefüllte Kreise: Temperaturbereich 400 - 480 °C.

Modellierung der CO- und CO₂-Bildung

Reaktionsgleichungen zu Modell (6.9): Zwischenprodukt $ZP = C_3(H_2O)_x$, für $x = 3$ formuliert.



Reaktionsgleichungen zu Modell (6.15): Zwischenprodukt $ZP = C_3(H_2O)_x$, für $x = 3$ formuliert.



Bei der Kinetikmodellierung der CO und CO₂-Bildung wurde ein Arrheniusverhalten der Geschwindigkeitskonstanten vorgegeben.

Tabelle 12.36: Reaktionsordnung der Oxidation von Glucose nach Modell (6.15) aus Experimenten zur Konzentrationsvariation des Edukts. *: keine Aussage möglich, die Ordnungen der CO-Oxidation wurden nach Literaturangaben [Hol-1992] gewählt.

T	300 °C	370 °C	gewählt
$n3a$	1	1	1
$n3b$	1	0,5	0,75
$n4a$	0,5	1	0,75
$n4b$	1	1	1
$n5a$	*	*	1
$n5b$	*	*	0,3

Modellierung des hydrothermalen Abbaus von Alanin und Glycin

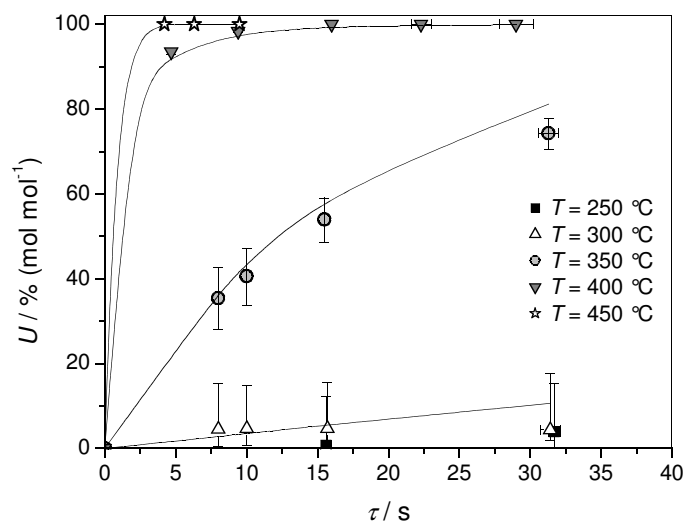


Abb. 12.8: Gemessene (Symbole) und mit Modell (7.2) berechnete (Linien) Alaninumsätze bei 34 MPa und $w_{\text{Ala},0} = 1\text{ \% (g g}^{-1}\text{)}$.

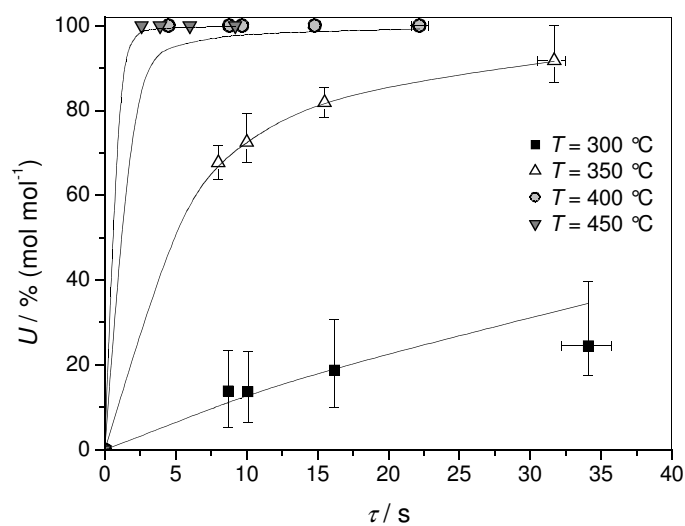


Abb. 12.9: Gemessene (Symbole) und mit Modell (7.2) berechnete (Linien) Glycinumsätze bei 34 MPa und $w_{\text{Gly},0} = 1\text{ \% (g g}^{-1}\text{)}$.

G Simulation Eco-Wärmetauscher

Vereinfachungen der Erhaltungsgleichungen für veränderliche Fluidichte

Es wird der Idealfall einer Kolbenströmung betrachtet. Die Annahme konstanter Strömungsgrößen über den Querschnitt ist bei turbulenter Strömung besser erfüllt als bei laminarer Strömung, da bei laminarer Strömung im Allgemeinen ausgeprägtere Geschwindigkeits- und Temperaturprofile auftreten. Allerdings tritt bei turbulenter Strömung ein stochastisches Verhalten der Strömungsgrößen auf. Jede Strömungsgröße kann zerlegt werden in einen stationären Mittelwert und einen stochastischen Schwankungswert. Da sich damit aber die Anzahl der unbekannten Variablen erhöht, ist eine allgemeine mathematische Lösung der turbulenten Strömung bisher nicht gelungen. Alle bisher bekannten Methoden, das Gleichungssystem zu lösen, beruhen auf zum Teil starken Vereinfachungen und Hypothesen. Mit halbempirischen Turbulenzmodellen z. B. gelingt die Schließung des Gleichungssystems. Sie enthalten aber Größen, die erst experimentell bestimmt werden müssen [Spu-1993]. In dieser Arbeit werden die stochastischen Schwankungswerte ignoriert und nur stationäre Mittelwerte der Strömungsgrößen berechnet.

Die Erhaltungsgleichungen lauten in allgemeiner Form (siehe Gleichungen (8.1) - (8.3)):

Kontinuitätsgleichung: [Spu-1993]

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho u_i) = 0 \quad (12.43)$$

Impulsbilanz: [Spu-1993]

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho u_i) + \frac{\partial}{\partial x_j}(\rho u_i u_j) = \rho k_i + \frac{\partial}{\partial x_j} \tau_{ji} \quad (12.44)$$

Energiebilanz: [War-1997]

$$\frac{\partial(\rho h)}{\partial t} - \frac{\partial p}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho u_i h + j_{q,i}) - \tau_{ij} \frac{\partial u_i}{\partial x_j} - \frac{\partial}{\partial x_i}(p u_i) = q_r \quad (12.45)$$

Für stationären Betrieb entfallen zunächst alle Ableitungen nach der Zeit. Damit folgt für eine eindimensionale Betrachtung der Strömung und konstanten durchströmten Querschnitt A :

Kontinuitätsgleichung:

$$\frac{\partial}{\partial x}(\rho u) = 0 \quad (12.46)$$

bzw.

$$\rho u = \text{const.} = \frac{\dot{m}}{A} \quad (12.47)$$

Impulsbilanz:

$$\frac{\partial}{\partial x}(\rho u^2) = \rho k_1 + \frac{\partial}{\partial x} \tau_{11} \quad (12.48)$$

Über die Näherung eines reibungsfreien Fluids ($\tau_{11} = -p$) ohne angreifende Massenkräfte ($k = 0$) und mit Einsetzen der Kontinuitätsgleichung ergibt sich die differenzielle Form der bernoullischen Gleichung ohne Massenkräfte:

$$(\rho u) \frac{\partial u}{\partial x} = - \frac{\partial p}{\partial x} \quad (12.49)$$

Erneutes Einsetzen der Kontinuitätsgleichung für konstanten Querschnitt führt zu:

$$\left(\frac{\dot{m}}{A}\right)^2 \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{\rho}\right) = -\frac{\partial p}{\partial x} \quad (12.50)$$

Das Druckfeld ist somit an das Dichtefeld gekoppelt. Zur Abschätzung des Druckabfalls über das durchströmte Rohr wird die Impulsbilanz integriert:

$$\Delta p = p_2 - p_1 = \left(\frac{\dot{m}}{A}\right)^2 \left(\frac{1}{\rho_1} - \frac{1}{\rho_2}\right) \quad (12.51)$$

Der Eintrittszustand sei $\rho_1 = 1000 \text{ kg m}^{-3}$, $u_1 = 1 \text{ m s}^{-1}$ und die Dichte am Austritt $\rho_2 = 100 \text{ kg m}^{-3}$. Einsetzen in die integrierte Impulsbilanz ergibt einen Druckverlust von 10^4 Pa bzw. 0,1 bar durch Dichteänderung. Vereinfachend kann daher später (siehe unten) für die Energiegleichung $p = \text{const.}$ angenommen werden. Diese lautet - zunächst noch allgemein für ein Druckfeld $p(x)$ formuliert:

Energiebilanz:

$$\frac{\partial}{\partial x}(\rho u h + j_q) - \tau_{11} \frac{\partial u}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial x}(p u) = q_r \quad (12.52)$$

Wärmeleitung, Thermodiffusion und durch stoffliche Diffusion transportierte Enthalpie (vgl. [War-1997]) werden vernachlässigt ($j_q = 0$). Über die Näherung eines reibungsfreien Fluids ($\tau_{11} = -p$) und mit Einsetzen der Kontinuitätsgleichung ergibt sich:

$$\rho u \frac{\partial h}{\partial x} + p \frac{\partial u}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial x}(p u) = q_r \quad (12.53)$$

bzw.

$$\rho u \frac{\partial h}{\partial x} = u \frac{\partial p}{\partial x} + q_r \quad (12.54)$$

wobei

$$\frac{\partial h}{\partial x} = c_p \frac{\partial T}{\partial x} + \frac{\partial h}{\partial p} \frac{\partial p}{\partial x} \quad (12.55)$$

wegen

$$h = h(T, p) \quad (12.56)$$

mit c_p = Wärmekapazität des Fluids als $c_p(T, p)$ in $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$

Wird der Druckverlust vernachlässigt (siehe oben), entfällt die Impulsbilanz und die Energiebilanz vereinfacht sich durch Wegfall des Druckgradienten.

$$\rho u c_p \frac{\partial T}{\partial x} = q_r \quad (12.57)$$

Als volumenspezifische Wärmequelle wird der Wärmedurchgang durch die Wand berücksichtigt (vgl. [Fit-1995, Vog-2002]), eine eventuelle Reaktionswärme durch die hydrothermale Zersetzung wird vernachlässigt. Der Wärmedurchgang stellt eigentlich einen flächenspezifischen Wärmestrom dar, muss aber bei der angenommenen eindimensionalen Strömung als volumenspezifische Wärmequelle ausgedrückt werden, da radiale Gradienten entfallen [Fit-1995].

$$\frac{\dot{m} c_p}{A} \frac{\partial T}{\partial x} = \pm \frac{k A_w}{V} (T' - T) \quad (12.58)$$

mit k = Wärmedurchgangskoeffizient in $\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$

A_w = Wandfläche, über die Wärme ausgetauscht wird, in m^2

V = Fluidvolumen in m^3

T' = Temperatur Heizmedium (für Innenrohr) / Kühlmedium (für Außenraum) in K

\pm = - für Innenrohr / + für Außenrohr

Zum numerischen Lösen der Gleichungssysteme wurde als Software das Mathematikprogramm *Mathematica 5.2* von Wolfram Research verwendet.

Salzlöslichkeit bei Druckerhöhung

Mit Druckerhöhung auf 50 MPa erfolgt eine starke Dichtezunahme des Wassers (z. B. bei 400 °C von 149 kg m^{-3} bei 24 MPa auf 578 kg m^{-3} bei 50 MPa). Mit der Dichte steigen auch die Dielektrizitätskonstante und das Ionenprodukt von Wasser an. Bei 50 MPa und 400 °C erreichen sie mit $\epsilon_r = 12,2$ und $\text{p}K_w = 11,9$ sogar ähnliche Werte wie bei unterkritischem Wasser von 24 MPa und 360 °C [Kri-1999, Mar-1981, Uem-1980]. Abb. 12.10 verdeutlicht den Einfluss der Dichte auf die Salzlöslichkeit.

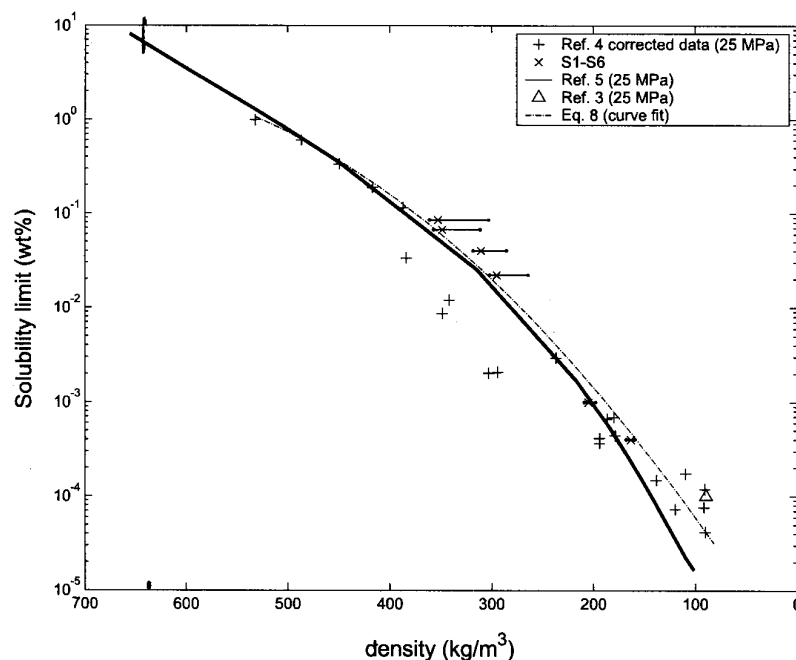


Abb. 12.10: Löslichkeit von Na_2SO_4 in unter- und überkritischem Wasser bei verschiedenen Dichten [Kha-2004].

Auch wenn die dargestellten Löslichkeiten auf Messungen bei 25 MPa basieren und nur exakt bei diesem Druck gelten, ist bei 50 MPa Prozessdruck mit einer drastisch verbesserten Salzlöslichkeit zu rechnen. Die gute Löslichkeit von Gasen und organischen Stoffen bleibt trotz zunehmender Salzlöslichkeit bei hohem Druck erhalten.

Designparametersätze für den Eco-Wärmetauscher

Tabelle 12.37: Im Rahmen einer Design-Optimierung durchgeführte Variationen einzelner Parameter.

Designparameter	konventioneller	sonderkonstruierter	
	Rohrbündel- wärmetauscher	Rohrbündel- wärmetauscher	Heatric- Wärmetauscher
Rohrinnendurchmesser (Rohrbündel) d_i / mm	15 und 20	5 und 10	1, 3 und 5
Wärmedurchgangskoeffizient k / $\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$	1000	1000	500, 1000, 2000 und 4000
Endgrädigkeit / °C	20, 50 und 100	20, 50 und 100	20, 50 und 100
Prozessdruck / MPa	24 und 50	24 und 50	24 und 50
Strömungsgeschwindigkeit u_{\min} / m s^{-1}	0,05, 0,2, 0,5 und 1	0,05, 0,2, 0,5 und 1	0,5

Druckverlust im Rohrbündel bei schlammigem Zulauf

Die Widerstandscharakteristik einer nicht-newtonschen Flüssigkeit kann bei laminarer Strömung nach *Schümmer* durch das Prinzip einer repräsentativen Viskosität ausgedrückt werden [VDI-1997]. Hierbei wird punktuell (bei konstanter Schergeschwindigkeit) ein newtonsches Verhalten unterstellt. Die repräsentative Viskosität η_r ist eine Funktion der repräsentativen Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}_r$. Diese berechnet sich nach Formel (12.59) für den Fall eines konventionellen Wärmetauschers mit 15 mm Rohrinnendurchmesser und $0,2 \text{ m s}^{-1}$ Strömungsgeschwindigkeit zu 84 s^{-1} [Sch-1969].

$$\dot{\gamma}_r = \frac{2\pi u}{d_i} \quad (12.59)$$

mit $\dot{\gamma}_r$ = repräsentative Schergeschwindigkeit in s^{-1}

u = mittlere Strömungsgeschwindigkeit des Fluids in m s^{-1}

d_i = durchströmter Rohrinnendurchmesser in m

Aus der Fließkurve eines Klärschlammes mit 7 % (g g⁻¹) Feststoffanteil bei 20 °C erhält man eine repräsentative Viskosität von 95 mPa s [Pro-1997]. Für einen Schlamm mit 10 % (g g⁻¹) Feststoffanteil erhält man mit den Formeln (12.60) und (12.61) 850 mPa s [Bau-2004, Pro-1997]. Dabei wurde τ_1 aus Graphen von *Baudez et al.* mit 17 Pa abgeschätzt [Bau-2004].

$$\tau = \tau_1 + 1,56 \tau_1^{0,55} \dot{\gamma}_r^{0,45} \quad (12.60)$$

$$\eta_r = \frac{\tau}{\dot{\gamma}_r} \quad (12.61)$$

mit τ = Schubspannung in Pa

τ_1 = erste kritische Schubspannung in Pa

η_r = repräsentative Viskosität in Pa s

Konservativ wird der hochviskose Schlamm mit 10 % Feststoffanteil weiter betrachtet. Die Viskosität ist gegenüber Wasser (1,1 mPa s bei 20 °C und 50 MPa) um den Faktor 770 erhöht. Nun ist im Wärmetauscher mit zunehmender Temperatur mit einer Abreaktion des organischen Feststoffs zu löslichen Substanzen zu rechnen. Die Viskosität sollte mit steigender Temperatur daher abnehmen. Vereinfacht wird das Fluid bis zu einer bestimmten Temperatur als hochviskos betrachtet und über dieser Temperatur als wässrige Lösung mit der Viskosität von reinem Wasser. Wie in Kapitel 8.1 gezeigt, reagiert Cellulose schon vor Erreichen von 420 °C weitgehend ab. Nach Angaben der Firma Lurgi AG beträgt der Druckverlust im Rohrbündel bis zu dem Rohrabschnitt mit 300 °C 25 mbar und bis 400 °C 42 mbar [Lur-2005]. Multiplikation mit dem Faktor 770 ergibt 19 bis 32 bar Druckverlust für einen Betrieb des konventionellen Wärmetauchers mit schlammigen Zulauf. Der Druckverlust über den verbleibenden Teil des Rohrbündels (Näherung: Viskosität von Wasser) beträgt nur 0,1 bar und wird vernachlässigt.

Wärmetauscher Machbarkeit

Bei **viskosem, schlammigem und salzreichem Feed** empfiehlt sich die in Abb. 8.1 vorgestellte Konfiguration, den Feed durch das Rohrbündel und den heißen Reaktorausstrag durch das Außenrohr strömen zu lassen. Für eine viskose Fluidkonsistenz wird eine häufige Umlenkung im Außenraum einen deutlich höheren Druckverlust nach sich ziehen, als eine gerade, unbehinderte Strömung durch das Rohrbündel. Auch besteht in Totwasserzonen des Außenraums für den Feed die zuvor erwähnte Gefahr der Ablagerung von Braunprodukten bzw. Pyrolysekoks und Salz. Salz lagert sich zudem bevorzugt an heißen Flächen ab, da mit zunehmender Temperatur die Salzlöslichkeit abnimmt (Abb. 12.11).

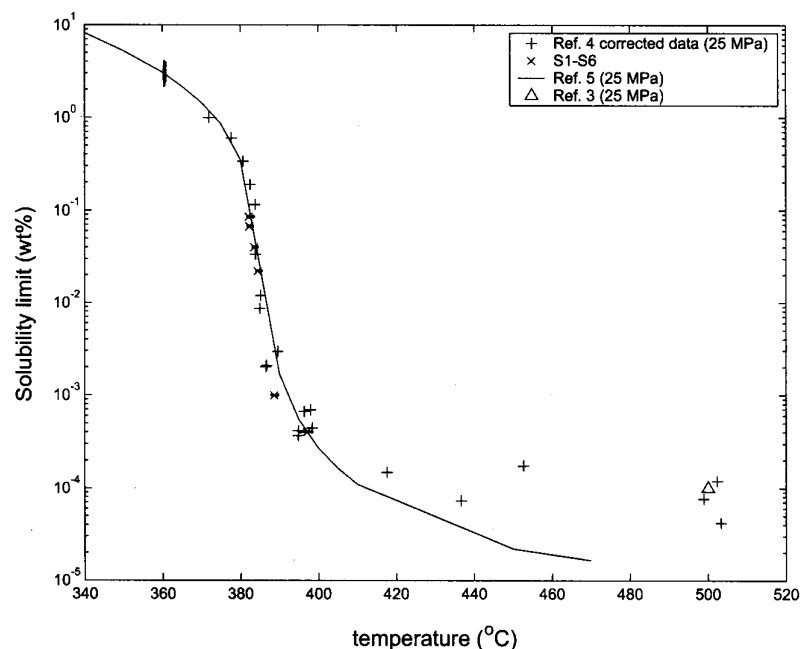


Abb. 12.11: Löslichkeit von Na_2SO_4 in heißem Hochdruckwasser bei 25 MPa [Kha-2004].

Daher ist Fouling durch Salzablagerung stärker in der Aufheizzone des Feeds zu befürchten; in der Abkühlzone des Reaktorausstrags ist die Wand kälter als der Fluidstrom. Es ist also konstruktiv sinnvoll, das Aufheizen des Feeds in das Rohrbündel zu verlegen, wo eine hohe Strömungsgeschwindigkeit einer Ablagerung entgegenwirken kann.

Sowohl Rohrbündel als auch Außenraummantel sind bei einem solchen Design extrem korrosivem Angriff ausgesetzt und müssen aus korrosionsstabilem Material gefertigt werden.

Alternativ kann der Außenraummantel auch aus Edelstahl bestehen und seine Innenwand mit einem entsprechenden Material beschichtet und geschützt werden. In dem durch die einzelnen Wärmetauscherrohre fließenden Feed ist nur wenig Sauerstoff anwesend - bei Umgebungsbedingungen lösen sich 8 ppm (g g^{-1}) Sauerstoff aus der Luft in Wasser [Brö-1999]. Es können aber die für Biomasse typischen, korrosionsfördernden Ionen Cl^- , SO_4^{2-} und PO_4^{3-} bei neutralem oder leicht saurem pH -Wert enthalten sein. Stärker korrosiv beansprucht werden die Rohraußenwand der Wärmetauscherrohre und die Innenwand des drucktragenden Außenraummantels. Bei Verbrennungen wird im Allgemeinen der organische Brennstoff mit einem Sauerstoffüberschuss umgesetzt. So setzten z. B. *Abeln et al.* bei der Totaloxidation von Toluol (550°C , 26 MPa, 10 - 35 s) einen Überschuss von 100 % Sauerstoff ein, um den CO Gehalt im Abgas unter 50 ppm (L L^{-1}) zu senken [Abe-2001]. Im Reaktorausstrag verbleibt somit ein Rest an Sauerstoff. In Kombination mit den bei der Totaloxidation als Nebenprodukt gebildeten Mineralsäuren bzw. deren Salzen (bei basischem Feed oder Zudosieren von Lauge in dem Reaktor) stellt der Reaktorausstrag vermutlich die höheren Anforderungen an die Korrosionsstabilität des Wandmaterials.

Bei relativ **niedrigviskosem Feed** wie z. B. organisch belasteten Abwässern **und geringer Salzfracht** sollte ein Vertauschen der Ströme, d. h. Feed durch den Außenraum und Reaktorausstrag durch das Rohrbündel, in Hinblick auf die Materialwahl und die damit verbundenen Kosten vorteilhaft sein. Die vom Material zu erfüllenden Aufgaben Druckresistenz (Festigkeit) und Korrosionsresistenz werden aufgeteilt. Der Außenmantel übernimmt drucktragende Funktion (Differenz Betriebsdruck zu Umgebungsdruck) und muss eine entsprechende Festigkeit haben. Die Korrosivität des Reaktionsmediums ist vergleichsweise gering. Die Rohre des Rohrbündels hingegen werden nur von dem vergleichsweise geringen Druckabfall des Fluids belastet, sind aber extrem korrosiven Bedingungen ausgesetzt und müssen aus einem bezüglich Sauerstoff und Mineralsäuren korrosionsresistenten Material bestehen oder mit einem entsprechenden Liner ausgekleidet werden.

Integrierter Apparat (Wärmetausch und Reaktion)

Für eine Nutzung der Verbrennungsenergie zur reinen Dampferzeugung, kann die Energieübertragung auf das Dampfmedium auch bei niedriger Temperatur von 250 - 300 °C erfolgen. So könnte (bei niedrigviskosem Zulauf und geringer Salzfracht, s. o.) die Oxidationsreaktion wie in Abb. 12.12 skizziert zusammen mit dem Wärmetausch in einen Apparat verlegt werden. Abb. 12.13 verdeutlicht das erwartete Temperaturprofil in einem solchen integrierten Apparat.

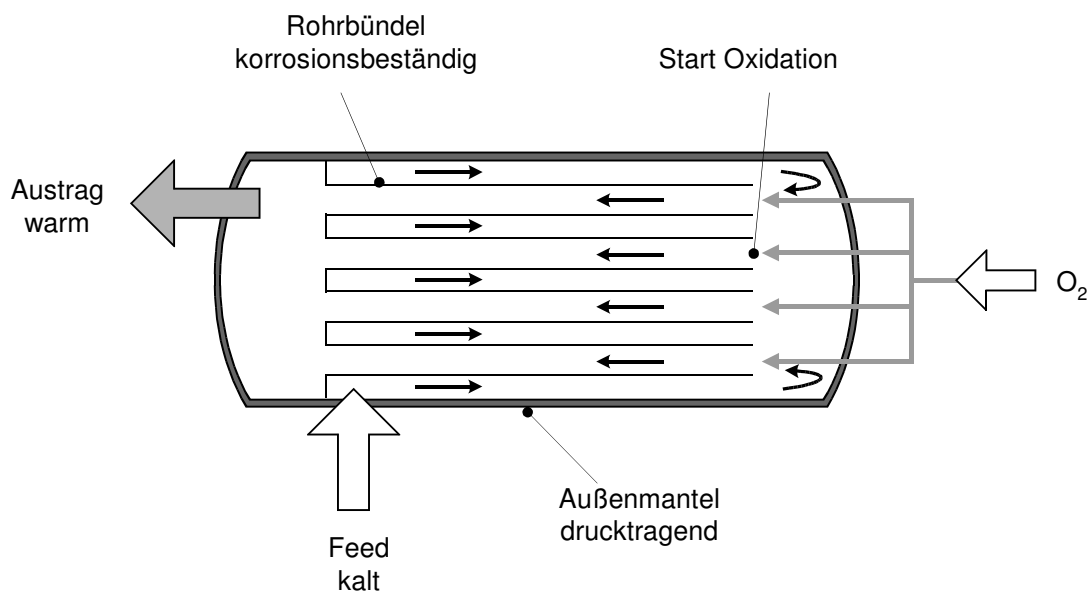


Abb. 12.12: Konzept eines integrierten Apparates.

Der kalte Zulauf (Feed) tritt ein und wird im Gegenstrom zum heißen Reaktionsstrom aufgeheizt. Am hinteren Ende des Apparats wird die Strömung in das Rohrbündel umgelenkt und mit zugeführtem Sauerstoff wird die Oxidationsreaktion gestartet. Die dabei freigesetzte Reaktionswärme erhitzt das Fluid in den Innenrohren. Dieses wird im Gegenstrom vom Zulauf abgekühlt und so ein unzulässig hohes, punktuellies Erwärmen der Innenrohre (hot spot) vermieden. Der heiße Austrag aus dem Apparat wird dann einem Dampferzeuger zugeführt.

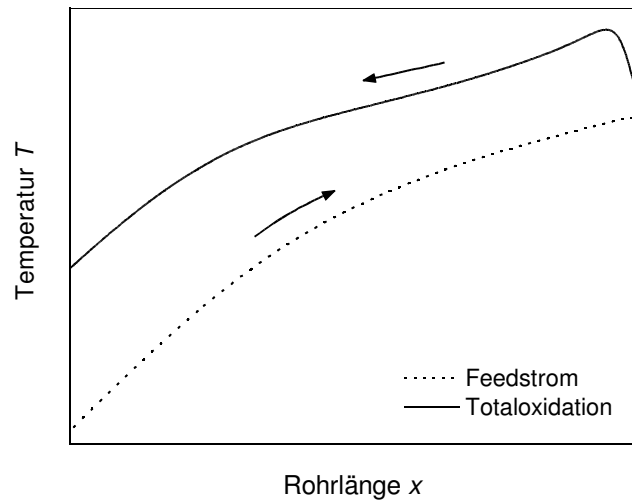


Abb. 12.13: Erwartetes Temperaturprofil eines integrierten Apparates.

Neben den oben aufgeführten Materialvorteilen durch örtliche Trennung von Druck- und Korrosionsbelastung wird bei diesem integrativen Konzept der (drucktragende) Außenmantel geringerer Temperatur ausgesetzt (die Reaktionstemperatur von ca. 600 °C wird erst im Inneren der Rohre des Rohrbündels erreicht) und muss nicht aus hochwarmfesten Materialien gefertigt werden.

Prozessdruck

Abschließend sei angemerkt, dass der gewählte, hohe Prozessdruck von 50 MPa zwar die Salzlöslichkeit in Wasser verbessert, das Fluid aber vermutlich wegen der damit verbundenen hohen Ionenkonzentrationen auch korrosiver wirken wird. Daneben ist mit hohem Prozessdruck auch eine hohe Fluidichte verbunden und bei Ni-Basislegierungen als Wandmaterial wurde mit höherer Fluidichte mehr Korrosion beobachtet [Kri-1999]. Daher verbleibt es noch, in zukünftigen Simulationen und Experimenten zu klären, ob nicht doch ein niedrigerer Prozessdruck mit entsprechender Feststoffabtrennung (z. B. über ein Hydrozyklon) vorzuziehen ist. Die Simulationsberechnungen des Wärmetauschers, die einen hohen Prozessdruck nahe legen, basieren auf starken Vereinfachungen wie einem konstanten Wärmedurchgangskoeffizienten und bilden möglicherweise die Wirklichkeit nur unzureichend ab.

H Kostenberechnung

Die Kostenberechnungen erfolgten nach den von *Vogel* beschriebenen Methoden [Vog-2002]. Die einzelnen Kostenpositionen sind nachfolgend detailliert diskutiert.

Investitionskosten nach der Methode der spezifischen Unit

Die vier Verfahrensvarianten des SCWO-Prozesses werden nach Tabelle 12.38 in Units zerlegt:

Tabelle 12.38: Einteilung der Prozesse in Units.

Prozessvariante	Zuordnung	
1 komprimierte Luft und DE (7 Units)	1 Unit	Feedpumpe
	1 Unit	Wärmetauscher
	2 Units	Verdichter
	1 Unit	Reaktor
	1 Unit	Dampferzeuger und Dampfleitungen
	1 Unit	Drossel, Abscheider und Sicherheitseinrichtungen (z. B. Fackel)
2 komprimierte Luft und DKP (10 Units)	7 Units	wie Prozessvariante 1
	1 Unit	Dampfturbine
	2 Units	Generator, Speisewasserpumpe, Speisewasserbehälter, Kondensator und Rückkühlanlage des Kondensators
3 flüssiger Sauerstoff und DE (5 Units)	5 Units	wie Prozessvariante 1 ohne Verdichter (Miete für Sauerstofftank ist im Stoffpreis von O ₂ fl. enthalten und Investitionskosten der Sauerstoffpumpe fallen nicht ins Gewicht)
4 flüssiger Sauerstoff und DKP (8 Units)	5 Units	wie Prozessvariante 3
	1 Unit	Dampfturbine
	2 Units	Generator, Speisewasserpumpe, Speisewasserbehälter, Kondensator und Rückkühlanlage des Kondensators

Pro Unit werden Investitionskosten von 60 € t⁻¹ a angenommen. Bei 10 t h⁻¹, 10 % (g g⁻¹) organischer Substanz und 8000 Betriebsstunden pro Jahr ergibt sich eine „Produkt“-Kapazität von 8000 t a⁻¹ und damit pro Unit ISBL-Kosten (inside battery limits) von 480 000 €. Für den OSBL-Anteil (outside battery limits) werden noch 30 % der Kosten aufgeschlagen. Kosten für Infrastrukturmaßnahmen wurden vernachlässigt, da sich die geplante SCWO-Anlage in

unmittelbarer Nähe von den Abfall-Biomasse erzeugenden oder Prozessdampf abnehmenden Betrieben befinden soll und deren Infrastruktur und Betriebspersonal mitnutzt.

Die nach Formel (12.62) aus ISBL- und OSBL-Anteil und der Unitzahl resultierenden Investitionskosten sind in Kapitel 9.1 aufgeführt.

$$\text{gesamte Investitionskosten} = \text{Anzahl Units} \cdot (ISBL + OSBL)_{\text{pro unit}} \quad (12.62)$$

Investitionskosten nach der Methode der Zuschlagskalkulation

Kosten von Apparaten und Maschinen im Bezugsjahr 2005 sind in Tabelle 12.39 aufgelistet. Investitionskosten für eine Anlage sind nach *Vogel* um einen Gesamtfaktor größer als die Gesamtkosten für Maschinen und Apparate [Vog-2002]. Dieser Gesamtfaktor wird gemäß *Vogel* auf 2 abgeschätzt und beinhaltet unter anderem auch Kosten für Abscheider, Drossel, Sicherheitseinrichtungen, Instrumentierung, Mess- und Regeltechnik und im Falle eines nachgeschalteten Dampfkraftprozesses auch eine Rückkühlanlage für den Kondensator (z. B. Kühlturm), einen Generator, eine Speisewasserpumpe und einen Speisewasserbehälter. Nach Angaben der Firma Siemens (Bereich Power Generation) macht die Dampfturbine bei einer 15 - 20 MW Dampfkraftanlage etwa 20 % der Gesamtinvestitionskosten aus [Sie-2005]. Mit obigem Turbinenpreis (Tabelle 12.39) entspricht das 2,75 Mio. € gesamt. Die Investitionskosten von Turbine, Reaktor und Kondensator von zusammen 1,38 Mio. € multipliziert mit dem Gesamtfaktor von zwei bilden den Gesamtpreis sehr gut ab. Für eine Berechnung der Entsorgungskosten wurde für den Fall eines unproblematischen, salz- und säurefreien Feeds von dem preisgünstigsten Wärmetauscher mit 330 000 € ausgegangen.

Zur Umrechnung alter Apparate- und Maschinenkosten auf das Jahr 2005 nach Formel (12.63) wurde der Preisindex den Quellen [Che-2005, Luf-1999, Vog-2002] entnommen.

$$\text{Kosten (2005)} = \frac{\text{Preisindex (2005)}}{\text{Preisindex (alt)}} \cdot \text{Kosten (alt)} \quad (12.63)$$

Damit erhält man für Apparate und Maschinen bis zum Jahr 2005 für Preise aus dem Jahr 1978 eine Steigerung um den Faktor 2,36 und für Preise aus dem Jahr 1997 um den Faktor 1,21. Berücksichtigt wird dann noch, dass 1 € = 1,96 DM entspricht. Die in Kapitel 9.1 aufgeführten Investitionskosten der Gesamtanlage ergeben sich aus der Summe der Maschinen- und Apparatkosten multipliziert mit dem Gesamtfaktor plus 5 % Ingenieurkosten und plus 5 % für Unvorhergesehenes.

Tabelle 12.39: Apparate- und Maschinenkosten für 2005. OD: Außendurchmesser.

Maschine / Apparat	Schätzungsbasis	Preis / €
Feedpumpe	- nach Methode der spezifischen Unit	480 000
	- Membrankolbenpumpe LEWA Typ G3R mit Triebwerk, Motor und Instrumentierung für 10 t h ⁻¹ bei 50 MPa [Lew-2005]	500 000
Eco-Wärmetauscher	- Rohrbündelwärmetauscher, Rohre OD 12 mm, aus Edelstahl, für 250 m ² und 33 MPa im Jahr 1978 1100 DM m ⁻² , mit Preisindex auf 1320 € m ⁻² im Jahr 2005 umgerechnet [Luf-1999]	330 000
	- nach Kapitel 8 ausgelegter konventioneller Rohrbündelwärmetauscher, 55 Rohre OD 20 mm, aus Inconel 625, für 50 MPa [Lur-2005]	5,2 Mio.
	- nach Kapitel 8 ausgelegter (für $k = 2000 \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$) Heatric-Wärmetauscher für 50 MPa aus Inconel 617 [Hea-2005b]	1,7 Mio.
	- kürzerer, ansonsten baugleicher Heatric-Wärmetauscher mit höherem, vom Hersteller angegebenen Wärmedurchgangskoeffizient $k = 3500 \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$ [Hea-2005b]	1,1 Mio.
Luftverdichter	Kolbenkompressor mit Zwischenkühler 50 MPa im Jahr 1997 bei 1000 kW 2,3 Mio. DM und bei 100 kW 0,9 Mio. DM (extrapoliert) [Luf-1999], dazu Motor bei 1000 kW 150 000 DM und bei 100 kW (extrapoliert) 20 000 DM [Luf-1999]	1,5 Mio.
		(1000 kW) 570 000 (100 kW)
Reaktor mit Dampferzeuger	- Abschätzung der Firma Siemens (Bereich Power Generation) für einen Abhitzeessel zur Nutzung von 3 MW (thermisch) im Dampfkraftprozess [Sie-2005]	750 000
	- für reine Prozessdampferzeugung (200 °C und 1,6 MPa) und damit einfacheren Dampferzeuger nach Methode der spezifischen Unit	480 000
Dampfturbine	Dampfturbine 1 MW (mechanisch) [KKK-2005]	550 000
Kondensator	für obige Dampfturbine, ca. 3,5 t h ⁻¹ Dampf (500 °C, 10 MPa) [KKK-2005]	80 000
Pumpe O ₂ fl.	Spezialpumpe der Firma Cryostar mit Motor und Getriebe Typ KPL 36-60 für 1000 kg h ⁻¹ und	100 000
	Typ KPL 22-80 für 150 kg h ⁻¹ [Cry-2005]	30 000

Stoff- und Energiekosten

Preis für *flüssigen Sauerstoff* [Lin-2001, Mes-2001]

Für eine Abnahmemenge von 800 000 kg a⁻¹, das entspricht 100 kg h⁻¹, kostete 2001 flüssiger Sauerstoff inklusive Tanklagerkosten vor Ort für einen Standort mit einer Entfernung von 100 km zum nächsten Luftzerleger 0,09 € kg⁻¹. Die Transportkosten werden überschlägig mit 0,007 € kg⁻¹ und 100 km Transportentfernung (Straße) angesetzt. Bei geringeren Abnahmemengen von 80 000 kg a⁻¹, entsprechend 10 kg h⁻¹, und weniger, verteuert sich der Preis für einen 100 km entfernten Standort auf 0,2 € kg⁻¹. Bei Abnahme von 8 Mio. kg a⁻¹ und mehr verbilligt sich der Preis auf 0,075 € kg⁻¹. Die Firma Messer beziffert die ökonomisch sinnvolle Mindestabnahmemenge für die Errichtung eines Luftzerlegers am Standort mit 260 Mio. kg a⁻¹, was die geplante Kapazität der SCWO-Anlage um ein Vielfaches übersteigt. Für 1 kg organische Substanz (Referenz: Glucose) werden 1,07 kg Sauerstoff zur Totaloxidation benötigt. Mit 10 % Sauerstoffüberschuss müssen im Prozess 1,17 kg Sauerstoff pro kg organischer Substanz zugeführt werden.

Preis *elektrische Energie*: 0,05 € (kWh)⁻¹ [Vog-2002]; Umrechnung: 1 kWh = 3600 kJ.

Preis *Dampf*: 10 - 20 € t⁻¹ [Vog-2002]; in dieser Arbeit wird von 20 € t⁻¹ ausgegangen. Zu beachten ist, dass in der Studie von *Klingler* [Kli-2001] hingegen der untere Preis 10 € t⁻¹ angesetzt wurde.

Energieaufwand

Herstellung flüssiger Sauerstoff

Bei großtechnischer Herstellung werden pro kg flüssigen Sauerstoffs 0,37 kW elektrische Energie benötigt [Ull-2005].

Dampferzeugung

Für die Erzeugung von Prozess-Sattdampf (1,6 MPa, 200 °C) sind 2690 kJ (kg Dampf)⁻¹ aufzubringen. Bei Stromerzeugung via Dampfkraftprozess sind für Frischdampf (10 MPa, 500 °C) 3270 kJ (kg Dampf)⁻¹ notwendig [VDI-1997].

Exemplarische Berechnung der Entsorgungskosten

Für Prozessvariante 1, einer SCWO-Anlage mit verdichteter Luft und Prozessdampferzeugung, ergeben sich die nachfolgend tabellierten Kostenpositionen.

Tabelle 12.40: Entsorgungskosten der Prozessvariante 1 (SCWO-Anlage mit verdichteter Luft und Prozessdampferzeugung) bei 50 MPa und 10 % (g g⁻¹) organischer Substanz. Die Kostenpositionen sind in € h⁻¹ angegeben, dies entspricht bei 10 % (g g⁻¹) oTS dem gleichen Wert in € t⁻¹ (oTS). Leistungen und Wirkungsgrade sind der Studie von *Klingler* entnommen [Kli-2001].

Position	Erläuterung	Kosten / € h ⁻¹
Einsatzstoffkosten	Umgebungsluft	0
Energiekosten	- Dampfgutschrift (-2900 kW Wärmeleistung zur Dampferzeugung)	-77
	- Stromkosten (1150 kW mech. Verdichterleistung und $\eta(\text{el.-mech.}) = 0,87$ entsprechen 1322 kW elektr. Verdichterleistung, 130 kW mech. Pumpenleistung und $\eta(\text{el.-mech.}) = 0,80$ entsprechen 163 kW elektr. Pumpenleistung)	74
	- Kühlwasserkosten (vernachlässigt)	0
Entsorgungskosten für Nebenprodukte	keine (Direkteinleitung und Direktmission, siehe Kapitel 3.2)	0
Personalkosten	Anlage durch Personal benachbarter (Prozessdampf abnehmender oder Abfall-Biomasse produzierender) Betriebe mitkontrolliert und gewartet; anteilig wird von einer Arbeitskraft mit 40 Stunden-Woche (entspricht real nach Abzug Urlaub und Krankheit ca. 34,4 gearbeiteten Stunden pro Woche) und 32 000 € Bruttojahresgehalt ausgegangen	18
Werkstattkosten	jährlich 3 % des investierten Kapitals	23
sonstige Kosten	keine (Forschung entfällt, Personalwesen, Werkschutz und Sozial- einrichtungen sind bei den benachbarten Betrieben vorhanden und werden mitgenutzt)	0
kapitalabhängige Kosten	Abschreibungszeitraum 10 Jahre, d. h. pro Jahr sind 10 % der Gesamteinvestition abzuschreiben	78

Eine Direkteinleitung des flüssigen Reaktorausstrags ist nur dann möglich, wenn eine niedrige Säure- und Salzfracht (im Zulauf vorhanden oder im Reaktor aus Heteroatomen gebildet) vorliegt. Ansonsten wird bei zu saurem pH-Wert eine Neutralisation mit Lauge und bei zu hoher Salzkonzentration eine entsprechende Nachklärung erforderlich. Gebildetes Abgas sollte nach Kapitel 3.2 die gesetzlichen Auflagen für Direktmission erfüllen. Eventuell wird

zur Senkung des CO-Gehalts auf unter 50 Vol-ppm eine katalytische Nachoxidation erforderlich [Abe-2001]. Eine geeignete katalytische CO-Oxidation bei niedriger Temperatur von 150 - 250 °C ist zur Zeit im Zusammenhang mit Autoabgaskatalysatoren und Brennstoffzellen Gegenstand intensiver Forschungsbemühungen [Car-2004, Jac-2004, Sch-2005].

Die Restwärme des Reaktorausstrags nach Verlassen des Eco-Wärmetauschers (Austrittstemperatur je nach Konzentration an organischen Substanzen im Zulauf 40 - 150 °C) wird genutzt, den flüssigen Sauerstoff auf 15 °C und höher vorzuwärmen [Kli-2001].

Umrechnung der Kosten von € h⁻¹ in € t⁻¹ (oTS):

$$Kosten(\text{Euro t}^{-1}(\text{oTS})) = \frac{Kosten(\text{Euro h}^{-1})}{\dot{m} w_{\text{org}}} \quad (12.64)$$

mit \dot{m} = Massenstrom des Fluids in t h⁻¹

w_{org} = Massenanteil organische Substanz im Feed in g g⁻¹

Für Prozessvarianten 2 bis 4 werden gleiche Entsorgungskosten für Nebenprodukte, Personalkosten und sonstige Kosten veranschlagt. Stoffkosten ergeben sich bei den Varianten 3 und 4 für flüssigen Sauerstoff (Massenströme siehe [Kli-2001]). Energiekosten oder -gutschrift für Dampf und Strom folgen jeweils aus den in der Studie von *Klingler* berechneten, aufzuwendenden und nutzbaren Energieströmen und sind in Tabelle 12.41 aufgeschlüsselt [Kli-2001]. Wie bei Prozessvariante 1 werden Kühlwasserkosten vernachlässigt und jährliche Werkstattkosten mit 3 % und jährliche kapitalabhängige Kosten mit 10 % der Investitionskosten erfasst.

Tabelle 12.41: Energiekosten der Prozessvarianten 2 bis 4 bei 50 MPa und 10 % (g g⁻¹) organischer Substanz. Leistungen und Wirkungsgrade sind der Studie von *Klingler* entnommen [Kli-2001].

Prozessvariante	Erläuterung	Energiekosten € h ⁻¹
2 komprimierte Luft und DKP	- keine Dampfgutschrift	0
	- Stromgutschrift (-200 kW mech. Überschuss-Leistung zur Stromerzeugung (Verdichter und Pumpe werden direkt von Dampfturbine angetrieben) und ein Generatorwirkungsgrad $\eta(\text{mech.-el.}) = 0,87$ entsprechen -174 kW an erzeugtem Strom)	-9
3 flüssiger Sauerstoff und DE	- Dampfgutschrift (-3500 kW Wärmeleistung zur Dampferzeugung)	-94
	- Stromkosten (130 kW mech. Pumpenleistung (Feed- und Sauerstoffpumpe) und $\eta(\text{el.-mech.}) = 0,80$ entsprechen 163 kW elektr. Pumpenleistung)	8
4 flüssiger Sauerstoff und DKP	- keine Dampfgutschrift	0
	- Stromgutschrift (-1600 kW mech. Überschuss-Leistung zur Stromerzeugung (Feed-Pumpe und Sauerstoffpumpe werden direkt von Dampfturbine angetrieben) und ein Generatorwirkungsgrad $\eta(\text{mech.-el.}) = 0,87$ entsprechen -1392 kW an erzeugtem Strom)	-70

Kostenmodell mit Heatric-Wärmetauscher

Für die Berechnungen in Kapitel 9.1 wird von der kostengünstigen Variante eines Eco-Rohrbündelwärmetauschers aus Edelstahl ausgegangen. Liegen im Fluidstrom Salze oder Säuren vor, so ist ein Wärmetauscher aus einer Ni-Basislegierung einzusetzen. Dieser zieht entsprechend höhere Kosten nach sich, wie Tabelle 12.42 verdeutlicht.

Tabelle 12.42: Entsorgungskosten der SCWO-Anlage mit Heatric-Wärmetauscher im Kontext mit Alternativverfahren bei verschiedenen Massenanteilen an organischer Substanz.

Verfahren	für 3 % (g g ⁻¹)	für 4 % (g g ⁻¹)	für 5 % (g g ⁻¹)	für 10 % (g g ⁻¹)
	/ € t ⁻¹ (oTS)	/ € t ⁻¹ (oTS)	/ € t ⁻¹ (oTS)	/ € t ⁻¹ (oTS)
Kläranlage	320	320	-	-
Nassoxidation	500	380	300	150
Verbrennung	2300	1400	1000	320
Vergärung	k.A.	k.A.	k.A.	250
SCWO mit O ₂ fl. und DE	370	280	230	100

Kostenabschätzung für feuchte Biomasse mit über 10 % (g g⁻¹) organischer Substanz

Es wird von fester Abfall-Biomasse ausgegangen, die für den SCWO-Prozess erst noch zerkleinert und mit Wasser auf ca. 10 % (g g⁻¹) verdünnt werden muss. Da die Konkurrenzverfahren Verbrennung und Vergärung ebenfalls eine Zerkleinerung von Feststoffteilchen erfordern [ATV-1985, Kal-2001], wird vereinfachend von einem gleichen Energie- und Kostenaufwand für Zerkleinerung ausgegangen. Energiebedarfswerte für die Zerkleinerung von Biomasse mit verschiedenen Mühlen als Funktion von Feuchtegehalt und Partikeldurchmesser werden von *Siegle et al.* genannt [DGM-1996].

Für den Ausnahmefall homogener, hochkonzentrierter flüssiger Abfall-Biomassen (z. B. Lösungen von Zucker oder organischen Säuren) erscheint eine Entsorgung via SCWO-Prozess besonders günstig. Diese werden unverdünnt behandelt. Tabelle 12.43 zeigt die zu erwartenden Kosten der Verwertungsverfahren bis 30 % (g g⁻¹) organische Substanz.

Tabelle 12.43: Entsorgungskosten einer SCWO-Anlage (mit O₂ fl. und DE) und von Konkurrenzverfahren [ATV-1985, Lei-2003]. oTS: bezogen auf organische Trockensubstanz, k.A.: keine Angaben, tendenziell ist wegen steigender Wasserfracht und damit steigender Fermentergröße von einem Kostenanstieg mit zunehmender Substratverdünnung auszugehen, in Klammern: Kosten bei Luftzerleger „on site“.

Verfahren	für 15 % (g g ⁻¹) / € t ⁻¹ (oTS)	für 20 % (g g ⁻¹) / € t ⁻¹ (oTS)	für 30 % (g g ⁻¹) / € t ⁻¹ (oTS)
Verbrennung	100	20	0
Vergärung	k.A.	500	270
SCWO (Feed homogen)	64 (23)	45 (4)	27 (-14)
SCWO (Feed heterogen)	99 (58)	99 (58)	99 (58)

Das SCWO-Verfahren erscheint somit im Allgemeinen bis 15 % (g g⁻¹) organische Substanz als (potenziell) wirtschaftlich sinnvoll. Ausgegangen wurde von dem Kostenmodell eines SCWO-Prozesses mit Heatric-Wärmetauscher (siehe Kapitel 9.3). Bei Sauerstoffversorgung über einen Luftzerleger „on site“ kann der wirtschaftliche Einsatzbereich noch zu höheren organischen Gehalten verschoben werden. Ab 18 % (g g⁻¹) organische Substanz (abgeschätzt) ist jedoch eine Verbrennung günstiger. Für den Sonderfall eines homogenen flüssigen Zulaufs liegt die wirtschaftlich sinnvolle Obergrenze bei 17 % (g g⁻¹) organischer Substanz (abgeschätzt). Oberhalb 20 % (g g⁻¹) organischer Substanz in einem homogenen flüssigen Zulauf

rechnet sich das SCWO-Verfahren nur bei kostengünstigem Sauerstoffbezug „on site“. Eine Vergärung der feuchten Abfall-Biomasse ist nach den vorliegenden Daten mit höheren Entsorgungskosten als Verbrennung und SCWO-Prozess verbunden.

Obiges Ergebnis steht scheinbar im Widerspruch zu Aussagen von *Leible et al.*, die erst ab ca. 50 % (g g⁻¹) organische Substanz eine Verbrennung für sinnvoll erachten [Lei-2003, Lei-2000]. Diese Einschätzung resultiert daher, dass in Verbrennungsanlagen eine Verbrennung ohne Zusatzbrennstoff (z. B. Heizöl) erst ab einem Heizwert H_u (früher: unterer Heizwert) von ca. 6 MJ kg⁻¹ (FM) möglich ist³⁴ [Lei-2003, Ull-2005]. Bezogen auf Glucose in Wasser entspricht dies ca. 50 % (g g⁻¹) organischer Substanz (Heizwert Glucose: 14 MJ kg⁻¹). Frisches Waldrestholz hat ca. 50 % (g g⁻¹) organische Substanz und einen Heizwert von ca. 7 MJ kg⁻¹ (FM) [Lei-2003]. Beim Verbrennen fallen keine Entsorgungskosten an, sondern aufgrund der erzeugten Wärme- und Stromenergie kann ein Brennstoffpreis von 23 € t⁻¹ (FM) gezahlt werden. Eine Verbrennung von Biomasse mit weniger als 50 % (g g⁻¹) organischer Substanz kann somit bei entsprechendem Entsorgungsinteresse oder niedrigem Brennstoffpreis durchaus wirtschaftlich sein, erfordert aber aus verbrennungstechnischen Gründen dann den Einsatz von Zusatzbrennstoff.

Bisher wird feuchte Abfall-Biomasse mit weniger als 50 % (g g⁻¹) organischer Substanz abgesehen von Klärschlamm nicht verbrannt, sondern meist kompostiert oder wie im Fall von Gülle direkt auf Felder ausgebracht [Kal-2001, Lei-2003].

³⁴ Der Mindestheizwert von 6 MJ kg⁻¹ (FM) ist ein Erfahrungswert aus dem praktischen Anlagenbetrieb; vom energetischen Standpunkt aus lässt sich ein Brennstoff theoretisch schon ab einem Heizwert ≥ 0 MJ kg⁻¹ (FM) autotherm verbrennen, da dann mindestens soviel Energie im Brennstoff vorhanden ist, wie Feuchtigkeit verdampft werden muss.

I Korrosion

Zu erwartende Korrosion am Beispiel von Stroh und Ni-Basislegierungen

Bei 10 % (g g⁻¹) Stroh in Wasser liegen nach Tabelle 9.8 im Zulauf ca. 0,05 % (g g⁻¹) Chlor und je 0,02 % (g g⁻¹) Schwefel und Phosphor vor. Diese reagieren unter Reaktionsbedingungen zu ca. 0,05 % (g g⁻¹) HCl und je 0,06 % (g g⁻¹) H₂SO₄ (molare Masse 98 g mol⁻¹) und H₃PO₄ (molare Masse 98 g mol⁻¹). In Korrosionsversuchen von Ni-Basislegierungen wurden als typische Konzentrationen 0,2 % (g g⁻¹) HCl, 0,5 - 1,5 % (g g⁻¹) H₃PO₄ und 0,2 % (g g⁻¹) H₂SO₄ eingesetzt [Bou-2001]. Die für einen Zulauf mit 10 % (g g⁻¹) Stroh in Wasser anzutreffenden Säurekonzentrationen liegen damit für HCl und H₂SO₄ nahe Werten, die in Experimenten mit Sauerstoff Materialkorrosion³⁵ hervorriefen. H₃PO₄-Lösung wirkte erst ab 1,5 % (g g⁻¹) korrosiv, bei 0,5 % (g g⁻¹) war keine Korrosion feststellbar. Da Sauerstoff im SCWO-Prozess im Überschuss eingesetzt wird, ist im Eco-Wärmetauscher (Abkühlen der Reaktionsmischung) für Ni-Basislegierungen mit Korrosion durch HCl und H₂SO₄ zu rechnen.

³⁵ Bei Fluididdichten unter 200 kg m⁻³ wurde keine Korrosion beobachtet (siehe Kapitel 3.2). Eine solch niedrige Fluididdichte wird bei 50 MPa Prozessdruck erst bei Temperaturen über 550 °C erreicht.

J Funktionscode kinetische Presto-Modelle

Nachfolgende Funktionen zur Auswertung der kinetischen Messungen wurden in Zusammenarbeit mit Herrn Dr. Wulkow von der Firma Computing in Technology GmbH entwickelt. Der Dateiname der Funktion ist jeweils fett markiert.

feed_exit.fun (für Reaktionsnetzwerk (6.15) der Oxidation von Glucose)

```

Arguments    5
Gluc         value
ZP  value
O2  value
CO  value
CO2         value
//
// This was the declaration of the function:
// Relation of the model components
// to the arguments of this function, to which
// you refer by arg1, arg2, ..
// Now: reference to local variables (optional):
Gluc =      arg1
ZP  =      arg2
O2  =      arg3
CO  =      arg4
CO2 =      arg5
// Calculations, recalculations,...
// Calculation of the derivatives:
//
tau = eval("Tau",0,0)
C0Gluc = eval("C0Gluc", tau, 0) // statt vorher getkp
dGluc = (C0Gluc -Gluc)/tau
dZP = -ZP/tau
C0O2 = eval("C0O2", tau, 0) // statt vorher getkp
dO2 = (C0O2-O2)/tau
dCO = -CO/tau
dCO2 = -CO2/tau
//
// The end: return values:
//
result1 = dGluc
result2 = dZP
result3 = dO2
result4 = dCO
result5 = dCO2
//
if (getkp("alg") == 1) {
dummy = setalg("Gluc")
dummy = setalg("ZP")
dummy = setalg("O2")
dummy = setalg("CO")
dummy = setalg("CO2")
}
```

```
}
```

feed_exit.fun (für Modell (6.6) des Sauerstoffverbrauchs)

```
Arguments  1
O2  value
// Now: reference to local variables (optional):
O2 =      arg1
// Calculations, recalculations,...
// Calculation of the derivatives:
//
tau = eval("Tau",0,0)
C0O2 = eval("C0O2", tau, 0)
dO2 = (C0O2-O2)/tau
//
// The end: return values:
//
result1 = dO2

if (getkp("alg") == 1) {
dummy = setalg("O2")
}
```

C0Gluc.fun

```
result1 = getkp("C0Gluc")
// default-Verhalten, wenn man ohne mdf-File simuliert
// Funktion wird bei Simulation mit MDF durch aus
// mdf-File extrahierter Tabelle überschrieben
```

C0O2.fun

```
result1 = getkp("C0O2")
// default-Verhalten, wenn man ohne mdf-File simuliert
// Funktion wird bei Simulation mit MDF durch aus
// mdf-File extrahierter Tabelle überschrieben
```

Das Reaktionsmodell (6.15) der Oxidation von Glucose in heißem Hochdruckwasser wird von Presto wie folgt abgebildet:

```
Glucos

Endzeit 40.00
Genauigkeit 1.0000e-06
Bibliothek tau.lib

Reaktoren 1
R1
Typ Betriebsart;Umschaltdat V0 VF VE
CSTR batch 1.0000e+00 0.0000e+00 0.0000e+00
```

Kontrollstrom keiner
 Volumenkontraktion 0
 RelVol 1
 T0 Modell
 370.00 isotherm

Koeffizienten 21

Art Wert k0 Energie Reaktor DV/R Temp Typ
 k1 arrhenius 1.250e+11 1.565e+04 R1 0.000e+00 0 0
 k2 arrhenius 2.300e+11 1.677e+04 R1 0.000e+00 0 0
 k3 arrhenius 4.873e+10 1.632e+04 R1 0.000e+00 0 0
 k4 arrhenius 2.811e+01 3.770e+03 R1 0.000e+00 0 0
 tau konstant 4.000e+01 0
 alg konstant 1.000e+00 0
 C0Gluc konstant 1.060e-02 0
 C0O2 konstant 6.400e-02 0
 0 konstant 0.000e+00 0
 0.5 konstant 5.000e-01 0
 1 konstant 1.000e+00 0
 1.5 konstant 1.500e+00 0
 2 konstant 2.000e+00 0
 3 konstant 3.000e+00 0
 6 konstant 6.000e+00 0
 n2a konstant 1.000e+00 0
 n2b konstant 7.500e-01 0
 n3a konstant 7.500e-01 0
 n3b konstant 1.000e+00 0
 n4a konstant 1.000e+00 0
 n4b konstant 3.000e-01 0

Stoffe 5

Start Molm. Dichte Feed Reaktor Grafik Umsatz
 Gluc Glucose 1.180e-02 0.000e+00 1.00e+00 0.0000e+00 R1 - ja nein
 ZP Zwischenprodukte 0.000e+00 0.000e+00 1.00e+00 0.0000e+00 R1 - ja nein
 O2 Sauerstoff 7.400e-02 0.000e+00 1.00e+00 0.0000e+00 R1 - ja nein
 CO 0.000e+00 0.000e+00 1.00e+00 0.0000e+00 R1 - ja nein
 CO2 0.000e+00 0.000e+00 1.00e+00 0.0000e+00 R1 - ja nein

Profile 0

Reaktionsschritte 5

Gluc¹ <--> 2ZP¹, k1, 0, Kinetik
 ZP^{n2a+1.5O2^n2b} <--> 3CO¹, k2, 0, Kinetik
 ZP^{n3a+3O2^n3b} <--> 3CO2¹, k3, 0, Kinetik
 2CO^{n4a+O2^n4b} <--> 2CO2¹, k4, 0, Kinetik
 y' = f(feed_exit.fun(y)), ODE-System

Datei: GlucOx_Tsub.RSY

Analog das Modell zum Sauerstoffverbrauch:

O2Abbau

Endzeit 40.00

Genauigkeit 1.0000e-06

Bibliothek tau.lib

...

Koeffizienten 8

Art Wert k0 Energie Reaktor DV/R Temp Typ

k1 arrhenius 1.910e+12 1.727e+04 R1 0.000e+00 0 0

tau konstant 4.000e+01 0

alg konstant 1.000e+00 0

C0O2 konstant 6.400e-02 0

0 konstant 0.000e+00 0

1 konstant 1.000e+00 0

2 konstant 2.000e+00 0

n konstant 2.000e+00 0

...

Reaktionsschritte 2

O2^n <--> 1ZP^1 , k1, 0 , Kinetik

y' = f(feed_exit.fun(y)) , ODE-System

Datei: O2Abbau_Tsub.RSY

Exemplarische Struktur einer .mdf-Datei zur Erfassung der Messdaten:

STRUCTURE

times	Gluc	O2	CO	CO2	Proc:C0Gluc	Proc:C0O2	Temp:R1
-------	------	----	----	-----	-------------	-----------	---------

END

5.01	0.00051	0.043	0.0130	0.0143	0.0105	0.064	370
------	---------	-------	--------	--------	--------	-------	-----

5.9	0.00118	0.059	0.0100	0.0123	0.0123	0.074	350
-----	---------	-------	--------	--------	--------	-------	-----

6.35	0.00302	0.070	0.0054	0.0082	0.0134	0.081	325
------	---------	-------	--------	--------	--------	-------	-----

6.5	0.00510	0.0699	0.0015	0.0032	0.0118	0.074	300
-----	---------	--------	--------	--------	--------	-------	-----

...

32.3	0.00059	0.056	0.0090	0.0207	0.0134	0.080	325
------	---------	-------	--------	--------	--------	-------	-----

End_Data

End

K Programmcode Wärmetauscher-Modelle

Als Programmierungsumgebung wurde *Mathematica 5.2* von Wolfram Research genutzt.

Quellcode 1:

```
(* Heatric/Rohrbündel-WT: Berechnung von Eintrittsseite kaltem Feed aus *)
(* mit rho = f(T) und cp = f(T) bei 50 MPa *)
(* Stoffdaten - Fits ohne Unstetigkeit *)
(* Strom 1 im Aussenbereich = Reaktoreffluent , Strom 2 in Innenrohren (Rohrbündel) = Biomassefeed *)

Remove["Global`*"]; (* Löschen aller Variablen und Funktionen *)
Inge0 = 14.5 ; (* Reaktorlänge in m; variiert bis Feedaustrittstemperatur ca. 550 °C *)
rInn = 0.0015; (* Radius Innenrohr in m; hier Beispiel Heatric-WT *)
rOut = rInn*2^0.5 (* Radius virtuelles Aussenrohr pro Rohrbündel-Rohr in m, so gewählt,
                  dass Fläche A1 = A2 *)

usoll = 0.5; (* angestrebte Mindest-Strömungsgeschwindigkeit in WT-Rohren in m s - 1 *)
mges = 10; (* Massenstrom gesamt, in t h - 1 *)
nRohre = mges/(3.6*1020*3.14*rInn^2*usoll) (* Rohranzahl berechnen... *)
(* nRohre = 55; *) (* ...oder direkt angeben ! *)
m = mges/3.6/nRohre; (* Massenstrom pro Rohr mges/N(Rohre) in kg s - 1 *)
k = 2000; (* Wärmedurchgangskoeffizient in W m - 2 K - 1; hier Beispiel Heatric-WT *)

(* Wärmekapazität Wasser (abhängig von temp in K) in J kg - 1 K - 1 *)
cp1[temp_] := 1000*(4.00 + 0.00268*(temp - 273) - 0.00002067*(temp - 273)^2
              + 0.00000006848*(temp - 273)^3);
cp2[temp_] := 1000*(4.47 + (2*789.48/3.1416)*(96.52/(4*((temp - 273) - 454.7)^2 + 96.52^2)));
cp3[temp_] := 1000*(3.00 + 4818*Exp[-((temp - 273) + 0.5)/71.03]);
cp[temp_] := cp1[temp] /; temp < (340 + 273);
cp[temp_] := cp1[temp] + (cp2[temp] - cp1[temp])*(temp - 613)/10 /; temp ≥ 613 && temp < 623;
cp[temp_] := cp2[temp] /; temp ≥ 623 && temp < 773;
cp[temp_] := cp2[temp] + (cp3[temp] - cp2[temp])*(temp - 773)/10 /; temp ≥ 773 && temp < 783;
cp[temp_] := cp3[temp] /; temp ≥ 783;

(* Dichte (abhängig von temp in K) in kg m - 3 *)
rho1[temp_] := 1022.9 - 0.0565*(temp - 273) - 0.00502*(temp - 273)^2 + 1.553*10^-5*(temp - 273)^3
              - 2.40798*10^-8*(temp - 273)^4;
rho2[temp_] := 139.2 + 318420.4*Exp[-(temp - 273)/63.366];
rho3[temp_] := 86.0 + 2511.9*Exp[-(temp - 273)/172.6];
rho[temp_] := rho1[temp] /; temp < 712.5;
rho[temp_] := rho1[temp] + (rho2[temp] - rho1[temp])*(temp - 712.5)/1 /; temp ≥ 712.5 && temp ≤ 713.5;
rho[temp_] := rho2[temp] /; temp > 713.5 && temp < 852.5;
rho[temp_] := rho2[temp] + (rho3[temp] - rho2[temp])*(temp - 852.5)/1 /; temp ≥ 852.5 && temp ≤ 853.5;
rho[temp_] := rho3[temp] /; temp > 853.5;

(* Kinetik Gluc/Cellulose*)
ea = 130*10^3; (* Aktivierungsenergie in J mol - 1 *)
rGas = 8.314; (* allgemeine Gaskonstante in J mol - 1 K - 1 *)
k0 = 1.3*10^11;
(* Geschwindigkeitskoeffizient Glucose in s-1, Abbau Cellulose ca. 10 mal langsamer *)
kGluc[x_] := k0*Exp[-ea/(rGas*x)];
```

```

mmGluc = 0.180 ; (* molare Masse Glucose in kg mol - 1 *)

(* Kinetik Braunprodukte *)
eaBP[temp_] := 88*10^3 /; temp <= (325 + 273); (* Aktivierungsenergie in J mol - 1 *)
eaBP[temp_] := -8.1*10^3 /; temp > (325 + 273); (* Aktivierungsenergie in J mol - 1 *)
k0BP[temp_] := 423 /; temp <= (325 + 273);
k0BP[temp_] := 3.14*10^(-8) /; temp > (325 + 273);
nBP[temp_] := 3 /; temp <= (325 + 273);
nBP[temp_] := 4 /; temp > (325 + 273);
(* ab 420 °C bleibt C - Bilanz konstant *)
fBP[temp_] := 1 /; temp < (420 + 273);
fBP[temp_] := 0 /; temp >= (420 + 273);

(* Geschwindigkeit im Aussenrohr in m s - 1 *)
uloc1[temp_] := m/(rho[temp]*Pi*(rOut^2 - rInn^2));
(* Geschwindigkeit in Innenrohren in m s - 1 *)
uloc2[temp_] := m/(rho[temp]*Pi*rInn^2);

(* DGL der Energie- und Komponentenbilanzen *)
(* Startwerte bei x=0: Anfangsgrädigkeit 55 °C, Feed tritt mit ca. 20 °C ein (hier:27 °C), 10 % (g g-1) Glucose
oder Cellulose, 100 % C-Bilanz bzw. keine Braunprodukte *)
sol1 = NDSolve[{
  temp1'[x] == ((k^2*rInn/(rOut^2 - rInn^2))/(m/(Pi*(rOut^2 - rInn^2))*cp[temp1[x]]))
    *(temp1[x] - temp2[x]),
  temp2'[x] == ((k^2/rInn)/(m/(Pi*rInn^2))*cp[temp2[x]])*(temp1[x] - temp2[x]),
  yGluc'[x] == -k0*Exp[-ea/(rGas*temp2[x])]*yGluc[x]/uloc2[temp2[x]],
  yCell'[x] == -k0/10*Exp[-ea/(rGas*temp2[x])]*yCell[x]/uloc2[temp2[x]],
  yBP2'[x] == -fBP[temp2[x]]*k0BP[temp2[x]]*Exp[-eaBP[temp2[x]]/(rGas*temp2[x])]
    *yBP2[x]^nBP[temp2[x]]/uloc2[temp2[x]],
  temp1[0] == 300 + 55, temp2[0] == 300, yGluc[0] == 0.10, yCell[0] == 0.10, yBP2[0] == 100,
  {temp1, temp2, yGluc, yCell, yBP2}, {x, 0, lng0}],

lsg = %[[1]];
ntemp1[x_] = temp1[x] /. lsg;
ntemp2[x_] = temp2[x] /. lsg;

(* Graphen ausgeben *)
Plot[Evaluate[uloc1[ntemp1[x]]], {x, 0, lng0}, AspectRatio -> 0.5, PlotStyle -> {Thickness[0.002]},
  AxesLabel -> {"Weg / m", "uloc 1 / m s-1"}];
Plot[Evaluate[uloc2[ntemp2[x]]], {x, 0, lng0}, AspectRatio -> 0.5, PlotStyle -> {Thickness[0.002]},
  AxesLabel -> {"Weg / m", "uloc 2 / m s-1"}];
Plot[Evaluate[NIntegrate [(1/uloc1[ntemp1[x]]), {x,0, lngex}], {lngex, 0, lng0}, AspectRatio -> 0.5,
  PlotStyle -> {Thickness[0.002]}, AxesLabel -> {"Weg / m", "VWZ1 / s"}];
Plot[Evaluate[NIntegrate [(1/uloc2[ntemp2[x]]), {x, 0, lngex}], {lngex, 0, lng0}, AspectRatio -> 0.5,
  PlotStyle -> {Thickness[0.002]}, AxesLabel -> {"Weg / m", "VWZ2 / s"}];
Plot[{(Evaluate[temp1[x] /. sol1] - 273), (Evaluate[temp2[x] /. sol1] - 273)}, {x, 0, lng0},
  AspectRatio -> 0.5, PlotStyle -> {{RGBColor[1, 0, 0]}, {Thickness[0.005]}}, AxesLabel ->
  {"Weg / m", "Temp. / °C"}, PlotRange -> {0, 600}];
Plot[{(Evaluate[yGluc[x] /. sol1])}, {x, 0, lng0}, AspectRatio -> 0.5, PlotStyle -> {Thickness[0.005]},
  AxesLabel -> {"Weg / m", "yGlucose / kg kg-1"}, PlotRange -> {0, 0.1}];
Plot[{(Evaluate[yCell[x] /. sol1])}, {x, 0, lng0}, AspectRatio -> 0.5, PlotStyle -> {Thickness[0.005]},
  AxesLabel -> {"Weg / m", "yCellulose / kg kg-1"}, PlotRange -> {0, 0.1}];
Plot[{(Evaluate[yBP2[x] /. sol1])}, {x, 0, lng0}, AspectRatio -> 0.5, PlotStyle -> {Thickness[0.005]},
  AxesLabel -> {"Weg / m", "C-Bilanz / % (mol mol-1)"}, PlotRange -> {0, 100}];

```



```
(* Tabellenausgabe *)
xdata = Flatten[Table[{x, 0, Inge0, (Inge0/30)}]]
ydata1 = Flatten[Table[(Evaluate[temp2[x] /. sol1]), {x, 0, Inge0, (Inge0/30)}]]
ydata2 = Flatten[Table[(Evaluate[yBP2[x] /. sol1]), {x, 0, Inge0, (Inge0/30)}]]
```

Null

Quellcode 2:

```
(* Heatric/Rohrbündel-WT: Berechnung von Eintrittsseite heissem Reaktorausstrag aus *)
(* mit rho = f(T) und cp = f(T) bei 50 MPa *)
(* Stoffdaten - Fits ohne Unstetigkeit *)
(* Strom 1 im Aussenbereich = Reaktoreffluent , Strom 2 in Innenrohren (Rohrbündel) = Biomassefeed *)

Remove["Global`*"]; (* Löschen aller Variablen und Funktionen *)
Inge0 = 82 ; (* Reaktorlänge in m; variiert bis Feedeintrittstemperatur ca. 20 °C *)
rInn = 0.0075; (* Radius Innenrohr in m; hier Beispiel konventioneller RB-WT *)
rOut = rInn*2^0.5 (* Radius virtuelles Aussenrohr pro Rohrbündel-Rohr in m, so gewählt,
                  dass Fläche A1 = A2 *)
usoll = 0.2; (* angestrebte Mindest-Strömungsgeschwindigkeit in WT-Rohren in m s - 1 *)
mges = 10; (* Massenstrom gesamt, in t h - 1 *)
nRohre = mges/((3.6*1020*3.14*rInn^2*usoll)) (* Rohranzahl berechnen... *)
(* nRohre = 55; *) (* ...oder direkt angeben ! *)
m = mges/3.6/nRohre; (* Massenstrom pro Rohr mges/N(Rohre) in kg s - 1 *)
k = 1000; (* Wärmedurchgangskoeffizient in W m - 2 K - 1; hier Beispiel konventioneller RB-WT *)

(* Wärmekapazität Wasser (abhängig von temp in K) in J kg - 1 K - 1 *)

... (siehe oben)

(* Dichte (abhängig von temp in K) in kg m - 3 *)

... (siehe oben)

(* Geschwindigkeit im Aussenrohr in m s - 1 *)
uloc1[temp_] := m/(rho[temp]*Pi*(rOut^2 - rInn^2));
(* Geschwindigkeit in Innenrohren in m s - 1 *)
uloc2[temp_] := m/(rho[temp]*Pi*rInn^2);

(* DGL der Energiebilanzen *)
(* Startwerte bei x=0: Endgrädigkeit 50 °C, Feed tritt mit 550 °C aus *)
sol1 = NDSolve[{
  temp1'[x] == ((k*2*rInn/(rOut^2 - rInn^2))/(m/(Pi*(rOut^2 - rInn^2))*cp[temp1[x]]))
    *(temp2[x] - temp1[x]),
  temp2'[x] == ((k*2/rInn)/(m/(Pi*rInn^2)*cp[temp2[x]]))*(temp2[x] - temp1[x]),
  temp1[0] == 873, temp2[0] == 873 - 50,
  {temp1, temp2}, {x, 0, Inge0}];

lsg = %[[1]];
ntemp1[x_] = temp1[x] /. lsg;
```

```

ntemp2[x_] = temp2[x] /. lsg;
ntemp1[Inge0] - 273 (* Ausgabe Austrittstemperatur Reaktorausstrag in °C *)
ntemp2[Inge0] - 273 (* Ausgabe Eintrittstemperatur Biomassefeed in °C *)

(* Enthalpie h (x) berechnen + Energiebilanz für Massenstrom m1 = m2 *)
(* xdata = Table[x, {x, 0, Inge0, (Inge0/10)}]
ydata1 = Table[NIntegrate[cp[temp], {temp, 273, ntemp1[x]}], {x, 0, Inge0, (Inge0/10)}];
ydata2 = Table[NIntegrate[cp[temp], {temp, 273, ntemp2[x]}], {x, 0, Inge0, (Inge0/10)}];
ydatages = -ydata1 + ydata2 *)
(* nh1[x_] = NIntegrate[Evaluate[cp[temp]], {temp, 273, ntemp1[x]}];
nh2[x_] = NIntegrate[Evaluate[cp[temp]], {temp, 273, ntemp2[x]}];
nh[x_] = nh2[x] - nh1[x]; *)

(* Graphen ausgeben *)
Plot[Evaluate[rho[ntemp1[x]], {x, 0, Inge0}], AspectRatio -> 0.5, PlotStyle -> {Thickness[0.002]},
  AxesLabel -> {"Weg / m", "rho 1 / kg m-3"}];
Plot[rho[temp], {temp, 300, 950}, AspectRatio -> 0.5, PlotStyle -> {Thickness[0.002]},
  AxesLabel -> {"Temp. / K", "rho / kg m-3"}];
Plot[Evaluate[cp[ntemp1[x]], {x, 0, Inge0}], AspectRatio -> 0.5, PlotStyle -> {Thickness[0.002]},
  AxesLabel -> {"Weg / m", "cp 1 / J kg-1 K-1"}];
Plot[Evaluate[cp[ntemp2[x]], {x, 0, Inge0}], AspectRatio -> 0.5, PlotStyle -> {Thickness[0.002]},
  AxesLabel -> {"Weg / m", "cp 2 / J kg-1 K-1"}];
Plot[{(Evaluate[temp1[x] /. sol1] - 273), (Evaluate[temp2[x] /. sol1] - 273)}, {x, 0, Inge0}, AspectRatio -> 0.5,
  PlotStyle -> { {RGBColor[1, 0, 0]}, {Thickness[0.005]}}, AxesLabel -> {"Weg / m", "Temp. / °C"},
  PlotRange -> {0, 600}];
(* Plot[nh[x], {x, 0, Inge0}, AspectRatio -> 0.5, PlotStyle -> {Thickness[0.002]}, AxesLabel -> {"Weg / m",
  "deltah / J kg-1"}]; *)

Null

```

Quellcode 3:

```

(* integrierter Apparat *)
(* mit rho = f(T) und cp = f(T) bei 50 MPa *)
(* Stoffdaten-Fits ohne Unstetigkeit *)
(* Strom 1 im Aussenbereich = aufzuheizender Strom , Strom 2 in Innenrohren (Rohrbündel) = Reaktion *)

Remove["Global`*"]; (* Löschen aller Variablen und Funktionen *)
Inge0 = 15.4; (* Reaktorlänge in m *)
rInn = 0.0075; (* Radius Innenrohr in m *)
rOut = rInn*2^0.5 (* Ausgabe Radius virtuelles Aussenrohr pro Rohrbündel - Rohr in m,
  so gewählt, dass Fläche A1 = A2 *)
usoll = 0.2; (* angestrebte Mindest-Strömungsgeschwindigkeit in WT-Rohren in m s - 1 *)
mges = 10; (* Massenstrom gesamt, in t h - 1 *)
nRohre = mges/(3.6*1020*3.14*rInn^2*usoll) (* Ausgabe Rohranzahl; Dichte Wasser 1020 kg m - 3 *)
nRohre = 55;
m = mges/3.6/nRohre; (* Massenstrom pro Rohr mges/N(Rohre) in kg s - 1 *)
k = 1000; (* Wärmedurchgangskoeffizient in W m - 2 K - 1 *)

(* Wärmekapazität Wasser (abhängig von temp in K) in J kg - 1 K - 1 *)

... (siehe oben)

```

(* Dichte (abhängig von temp in K) in kg m⁻³*)

... (siehe oben)

(* Geschwindigkeit im Aussenrohr in m s⁻¹ *)

uloc1[temp_] := m/(rho[temp]*Pi*(rOut^2 - rInn^2));

(* Geschwindigkeit in Innenrohren in m s⁻¹ *)

uloc2[temp_] := m/(rho[temp]*Pi*rInn^2);

(* Daten Modell - Reaktion *)

ea = 155*10³; (* Aktivierungsenergie in J mol⁻¹ *)

rGas = 8.314; (* allgemeine Gaskonstante in J mol⁻¹ K⁻¹ *)

k0 = 1.25*10¹¹; (* Geschwindigkeitskoeffizient in s⁻¹ *)

kGluc[x_] := k0*Exp[-ea/(rGas*x)];

mmGluc = 0.180 ; (* molare Masse Glucose in kg mol⁻¹ *)

deltaHr = -2.802*10⁶; (* molare Reaktionsenthalpie in J mol⁻¹ *)

(* DGL der Energie- und Komponentenbilanzen *)

(* Startwerte bei x=0: Temperatur 450 °C, Feed 6 % (g g⁻¹) Glucose *)

```
sol1 = NDSolve[{
  temp1'[x] == ((k*2*rInn/(rOut^2 - rInn^2))/(m/(Pi*(rOut^2 - rInn^2))*cp[temp1[x]]))*(temp1[x] -
    temp2[x]),
  temp2'[x] == ((k*2*rInn)/(m/(Pi*rInn^2)*cp[temp2[x]]))*(temp1[x] - temp2[x]) + (-deltaHr
    /(cp[temp2[x]]*mmGluc*uloc2[temp2[x]]))*k0*Exp[-ea/(rGas*temp2[x]])*yGluc[x],
  yGluc'[x] == -k0*Exp[-ea/(rGas*temp2[x]])*yGluc[x]/uloc2[temp2[x]],
  temp1[0] == 723, temp2[0] == 723, yGluc[0] == 0.06, {temp1, temp2, yGluc}, {x, 0, Inge0}];
```

lsg = %[[1]];

ntemp1[x_] = temp1[x] /. lsg;

ntemp2[x_] = temp2[x] /. lsg;

ntemp1[Inge0] - 273 (* Ausgabe Eintrittstemperatur kalter Strom in °C *)

ntemp2[Inge0] - 273 (* Ausgabe Austrittstemperatur heisser Strom in °C *)

(* Graphen ausgeben *)

```
Plot[{Evaluate[yGluc[x] /. sol1]}, {x, 0, Inge0}, AspectRatio -> 0.5, PlotStyle -> {Thickness[0.002]},
  AxesLabel -> {"Weg / m", "yGluc / kg kg-1"}, PlotRange -> {0, 0.01}];
```

```
Plot[{(Evaluate[temp2[x] /. sol1] - 273), (Evaluate[temp1[x] /. sol1] - 273)}, {x, 0, Inge0}, AspectRatio
  -> 0.5, PlotStyle -> {{RGBColor[1, 0, 0]}, {Thickness[0.005]}}, AxesLabel -> {"Weg / m",
  "Temp. / °C"}, PlotRange -> {0, 600}];
```

(* Tabellenausgabe *)

xdata = Flatten[Table[x, {x, 0, Inge0, (Inge0/30)}]]

ydata1 = Flatten[Table[(Evaluate[temp1[x] /. sol1] - 273), {x, 0, Inge0, (Inge0/30)}]]

ydata2 = Flatten[Table[(Evaluate[temp2[x] /. sol1] - 273), {x, 0, Inge0, (Inge0/30)}]]

(*Dateiausgabe*)

Put[Table[{xdata, ydata1, ydata2}], "WTdata"]

Null

Dirk Klingler
Holzhofallee 1a
64283 Darmstadt

Darmstadt, 24. Mai 2006

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides Statt, dass ich meine Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Dirk Klingler

Dirk Klingler
Holzhofallee 1a
64283 Darmstadt

Darmstadt, 24. Mai 2006

Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

Dirk Klingler

Dirk Klingler
Holzhofallee 1a
64283 Darmstadt

Persönliche Daten

geboren am	2. April 1974 in Frankfurt am Main
Familienstand	ledig
Staatsangehörigkeit	deutsch

Schulausbildung

1984 bis 1993	Gymnasium mit Förderstufe, Christian-Wirth-Schule in Usingen <i>Abschluss: Allgemeine Hochschulreife</i>
---------------	---

Studium Chemie

04/1995 bis 11/2000	Studium der Chemie, Technische Universität Darmstadt
04/2000 bis 11/2000	Diplomarbeit <i>Simulation of a Fluidised Bed Gasifier for Wood Waste</i> als externe Arbeit an der Universitat Polytècnica de Catalunya <i>Abschluss: Dipl.-Ing. Chemie</i>
01/2001 bis 05/2006	Promotion <i>Energetische Nutzung von feuchter Biomasse in überkritischem Wasser</i> im Arbeitskreis Prof. H. Vogel am Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der TU Darmstadt

Studium Maschinenbau

10/1995 bis 06/2005	Studium des Maschinenbaus, Technische Universität Darmstadt
05/2001 bis 10/2001	Bachelor-Thesis <i>Machbarkeitsstudie für ein Verfahren zur Totaloxidation von organisch belasteten Abwässern in überkritischem Wasser</i> im Arbeitskreis Prof. H. Vogel am Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der TU Darmstadt
06/2005	<i>Abschluss: B. Sc. Maschinenbau</i>

Darmstadt, 22. August 2006

Dirk Klingler

